

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 3 日 (03.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 03/054986 A1**

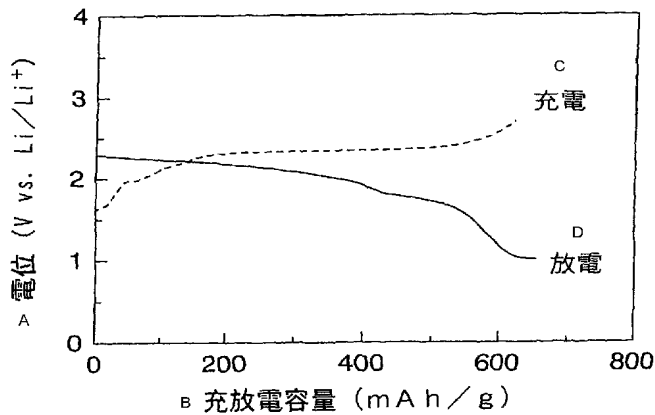
- (51) 国際特許分類: **H01M 4/02, 4/60, 4/62, 10/40**
- (21) 国際出願番号: **PCT/JP02/13405**
- (22) 国際出願日: **2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)**
- (25) 国際出願の言語: **日本語**
- (26) 国際公開の言語: **日本語**
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-389259  
2001 年 12 月 21 日 (21.12.2001) JP  
特願 2002-178142 2002 年 6 月 19 日 (19.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 三宅 雅秀 (MIYAKE,Masahide) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 藤本 正久 (FUJIMOTO,Masahisa) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 古賀 英行 (KOGA,Hideyuki) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 樽井 久樹 (TARUI,Hisaki) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 藤谷 伸 (FUJITANI,Shin) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通二丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 松川 克明 (MATSUKAWA,Katsuaki); 〒550-0003 大阪府 大阪市 西区京町堀 1 丁目 3 番 3 号 肥後橋パークビル 松川特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



A...POTENTIAL  
B...CHARGE/DISCHARGE CAPACITY  
C...CHARGE  
D...DISCHARGE

(57) Abstract: A non-aqueous electrolytic secondary battery provided with a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode contains sulfur, and the non-aqueous electrolyte contains room-temperature-molten salt having a melting point of up to 60 °C.

(57) 要約:

正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が融点が 60 °C 以下の室温溶融塩を含んでいる。



WO 03/054986 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 非水電解質二次電池

## 技術分野

この発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、上記の正極に用いる材料と非水電解液との組み合わせによって、非常に高いエネルギー密度の非水電解質二次電池が得られるようにした点に特徴を有するものである。

## 背景技術

従来より、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解液を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が利用されている。

そして、このような非水電解質二次電池として、従来においては、一般に正極に $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いると共に、負極にリチウム金属やリチウム合金やリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用い、また非水電解液として、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の有機溶媒に $\text{LiBF}_4$ や $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたものが使用されている。

また、近年においては、このような非水電解質二次電池が様々な携帯用機器の電源等として使用されるようになり、さらに高いエネルギー密度の非水電解質二次電池が要望されている。

しかし、従来の非水電解質二次電池において、その正極に使用されている $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物は重量が大きく、反応電子数も少ないため、単位重量当たりの容量を十分に高めることが困難であった。

また、従来においては、理論容量が大きな正極材料としてイオウが知られていたが、正極にイオウ単体を用いた場合、リチウムと可逆的に反応させるためには

非常に高い温度にしなければならず、一般の非水電解質二次電池として利用することはできなかった。

このため、近年においては、高容量で高エネルギー密度が得られる正極の材料として、DMcT（2，5－ジメルカプト－1，3，4－チアジアゾール）等の有機ジスルフィド化合物を用いることが提案されたが、このような有機ジスルフィド化合物を正極材料に使用した場合においても、60℃以上の高温でしかリチウムと可逆的に反応せず、一般の非水電解質二次電池として利用することが困難であった。

さらに、近年においては、特開平4－267073号公報や特開平8－115724号公報等において、上記のDMcT等の有機ジスルフィド化合物をポリアニリン等の導電性高分子と複合させた正極材料を用いて、常温で充放電反応が行えるようにしたもの等が提案されている。

しかし、上記のように正極材料に有機ジスルフィド化合物を用いた場合、充放電反応に関与する部分はジスルフィド結合の部分であり、それ以外の炭素や水素の部分は反応に寄与しないため、単位重量当たりの容量をさらに高めることは困難であった。

#### 発明の開示

この発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

すなわち、この発明においては、非水電解質二次電池の正極にイオウを用いた場合においても、常温で充放電反応が行えて、非常に高いエネルギー密度が得られるようにすることである。

そして、この発明における第1の非水電解質二次電池においては、正極と、負極と、非水電解液とを備え、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が、融点が60℃以下の室温溶融塩とを含んでいる。

また、この発明における第2の非水電解質二次電池においては、正極と、負極

と、非水電解液とを備え、上記の非水電解液が融点が60℃以下の室温溶融塩とイオウの還元生成物とを含んでいる。

また、この発明における第3の非水電解質二次電池においては、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ素化されたカーボネートから選択される少なくとも1種の溶媒と、融点が60℃以下の室温溶融塩とを含んでいる。

また、この発明における第4の非水電解質二次電池においては、正極と、負極と、非水電解液とを備え、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が $\gamma$ -ブチロラクトンを含んでいる。

また、この発明における第5の非水電解質二次電池においては、正極と、リチウムを吸蔵・放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備え、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が、第4級アンモニウム塩とリチウム塩とを含んでいる。

そして、上記の第1、第3、第4及び第5の非水電解質二次電池のように、正極にイオウを用いた場合において、融点が60℃以下の室温溶融塩を含む非水電解液や、融点が60℃以下の室温溶融塩とリチウム塩とを含む非水電解液や、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ素化されたカーボネートから選択される少なくとも1種の溶媒と、融点が60℃以下の室温溶融塩とを含む非水電解液や、 $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水電解液や、第4級アンモニウム塩とリチウム塩とを含む非水電解液を用いると、常温においても、正極におけるイオウがリチウムと可逆的に反応して、常温で充放電反応が行えるようになる。

また、上記の第2の非水電解質二次電池のように、融点が60℃以下の室温溶融塩とイオウの還元生成物とを含む非水電解液を用いた場合には、常温においても正極においてイオウがリチウムと可逆的に反応して、常温で充放電反応が行えるようになり、またイオウを含む正極を使用した場合にも、同様に充放電が行えるようになる。

また、上記の各非水電解液をポリエチレンオキシドやポリアクリロニトリル等のポリマー電解質に含浸させたゲル状電解質として用いることもできる。さらに、 $\text{LiI}$ や $\text{Li}_3\text{N}$ 等の無機固体電解質を用いることもできる。

また、リチウム以外のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属を用いた非水電解質電池においても、上記のような非水電解液を用いることにより、常温においても、正極におけるイオウが上記のアルカリ金属やアルカリ土類金属と可逆的に反応して、常温で充放電反応が行えるようになると考えられる。

そして、この発明における非水電解質二次電池において、正極にイオウを使用すると、有機ジスルフィド化合物を用いる場合よりも、さらに単位重量当たりの容量を高めることができる。

また、上記のようにイオウを用いた正極において、その導電性を高めて充放電特性を向上させるためには、正極に導電剤を添加させることが好ましく、このような導電剤としては、例えば、導電性の炭素材料等を用いることができる。なお、このように導電性の炭素材料を添加させるにあたり、その添加量が少ないと、正極における導電性を十分に向上させることができない一方、その添加量が多くなり過ぎると、正極におけるイオウの割合が少なくなって高い容量が得られなくなるため、炭素材料の量が全体の5～84重量%の範囲、好ましくは5～54重量%の範囲、より好ましくは5～20重量%の範囲になるようにする。

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記のように融点が60℃以下の室温溶融塩を用いた場合、この室温溶融塩はイオンのみからなる液体で、蒸気圧がなく難燃性であるため、過充電等の異常な操作時においても分解したり、燃えたりするということがなく、保護回路等を設けなくても安全に使用できるようになる。なお、上記のように室温溶融塩にリチウム塩等を加えた場合、その融点は2種の塩単独の融点より低下すると考えられ、これらは液体状態で保たれる。

ここで、上記の室温溶融塩としては、広い温度範囲で液体であることが必要であり、一般には、-20℃～60℃の範囲で液体であれば使用することができ、また

導電率が  $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上であることが望ましい。

そして、このような室温溶融塩としては、例えば、第4級アンモニウム塩やイミダゾリウム塩を用いることができる。

ここで、室温溶融塩として用いる上記の第4級アンモニウム塩としては、例えば、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{Allyl})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{Allyl})(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$  から選択される少なくとも1種を用いることができる。

また、室温溶融塩として用いる上記のイミダゾリウム塩としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)^+(\text{CH}_3)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)^+(\text{CH}_3)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、1-エチル-3-メチル

イミダゾリウム・テトラフルオロボレート ( $C_2H_5$ ) ( $C_3H_3N_2$ )<sup>+</sup> ( $CH_3$ )  $BF_4^-$ 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロフォスフェート ( $C_2H_5$ ) ( $C_3H_3N_2$ )<sup>+</sup> ( $CH_3$ )  $PF_6^-$ から選択される少なくとも1種を用いることができる。

なお、上記の非水電解液においては、このような室温溶融塩の他に、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ化カーボネート等の有機溶媒を含んでいてもよい。

ここで、上記の環状エーテルとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテルから選択される少なくとも1種を用いることができる。

また、鎖状エーテルとしては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシメタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルから選択される少なくとも1種を用いることができる。

また、フッ素化されたカーボネートとしては、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種を用いることができる。



また、上記の第5の非水電解質二次電池において、非水電解液に用いる第4級アンモニウム塩としては、上記の室温熔融塩として用いる第4級アンモニウム塩の他に、テトラメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、テトラメチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、テトラエチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  等を用いることができる。

また、この発明における非水電解質二次電池において、非水電解液に加えるリチウム塩としては、従来の非水電解液二次電池において電解質として一般に使用されているものを用いることができ、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{LiAsF}_6$  から選択される少なくとも1種を用いることができる。

また、この発明における上記の各非水電解質二次電池において、その負極に用いるリチウムを吸蔵・放出する材料としては、従来の非水電解液二次電池において一般に使用されているものを用いることができ、リチウム金属や、リチウム合金や、黒鉛等の炭素材料を使用することができるが、高いエネルギー密度の非水電解質二次電池を得るためには、本出願人の先の出願である特願2000-321200号及び特願2000-321201号に示したように、容量の大きなケイ素を用いることが望ましい。

なお、この発明における非水電解質二次電池においては、充放電反応に関与するリチウムを上記の正極と負極との何れかに保持させるようにする。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例1～20及び比較例1～5において作製した試験セルの概略説明図である。

第2図は、実施例1の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極

のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 3 図は、比較例 1 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 4 図は、実施例 1 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 5 図は、実施例 1 の試験セルを用いて充放電を繰り返して行った場合において、各サイクルにおける放電容量及び充放電効率を示した図である。

第 6 図は、実施例 2 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 7 図は、実施例 3 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 8 図は、比較例 2 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 9 図は、実施例 4 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 10 図は、実施例 4 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 11 図は、実施例 5 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 12 図は、実施例 6 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 13 図は、実施例 6 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 14 図は、実施例 7 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 15 図は、実施例 7 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 16 図は、実施例 8 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイリックボルタンメトリーを示した図である。

第 17 図は、実施例 8 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 18 図は、実施例 9 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正

極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 19 図は、実施例 9 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 20 図は、実施例 10 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 21 図は、実施例 10 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 22 図は、実施例 11 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 23 図は、実施例 11 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 24 図は、比較例 3 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 25 図は、比較例 3 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 26 図は、実施例 12 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 27 図は、実施例 12 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 28 図は、実施例 13 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 29 図は、実施例 13 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 30 図は、比較例 4 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 31 図は、比較例 4 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 32 図は、実施例 14 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 33 図は、実施例 14 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 34 図は、実施例 15 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 35 図は、実施例 15 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 36 図は、比較例 5 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正

極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 37 図は、比較例 5 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 38 図は、実施例 16 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 39 図は、実施例 17 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 40 図は、実施例 18 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 41 図は、実施例 19 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

第 42 図は、実施例 19 の試験セルにおける初期の充放電特性を示した図である。

第 43 図は、実施例 20 の試験セルにおいて、正極の電位を走査させて測定した正極のサイクリックボルタンメトリーを示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明に係る非水電解質二次電池においては、正極にイオウを用いた場合においても、室温で充放電が適切に行われ、非常に高いエネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることを実施例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

##### (実施例 1)

実施例 1 においては、非水電解液として、室温熔融塩であるトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  に、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を 0.3 mol / l の濃度になるように溶解させたものを用いた。

また、正極としては、イオウを 20 重量部、導電剤のアセチレンブラックを 70 重量部、結着剤のポリテトラフルオロエチレンを 10 重量部の割合にして混練し、

乳鉢で30分間らいかいした後、これを成形器に入れ $150\text{ kg/cm}^2$ の圧力で5秒間プレスして直径が $10.3\text{ mm}$ の円板状に成形し、これをアルミニウム製の網で包んだものを用いた。

そして、第1図に示すように、試験セル容器10内に上記の非水電解液14を注液させると共に、作用極に上記の正極11を使用する一方、対極となる負極12と、参照極13とにそれぞれリチウム金属を用いて、実施例1の試験セルを作製した。

(比較例1)

比較例1においては、非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、リチウム塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{ mol/l}$ の濃度になるように溶解させたものを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、比較例1の試験セルを作製した。

次いで、上記のように作製した実施例1の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を $1\sim5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 、電位走査速度を $0.5\text{ mV/s}$ にし、参照極13に対する正極11の初期の電位である $2.9\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を2サイクル行って、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第2図に示した。

また、上記のように作製した比較例1の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を $1\sim4.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 、電位走査速度を $0.5\text{ mV/s}$ にし、参照極13に対する正極11の初期の電位である $3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を2サイクル行って、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第3図に示した。

この結果、実施例1の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 $2.3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下で急激に還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 $2.6\sim3.9\text{ V (vs. Li/Li}^+)$

$\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に酸化ピークが存在し、この電位範囲において、上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。また、2 サイクル目においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

これに対して、比較例 1 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.4 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられるが、酸化方向への走査においては、酸化ピークが存在せず、上記のように還元されたイオウが酸化される反応が起こらなかったと考えられる。また、2 サイクル目においては、還元方向への走査において、約 2.4 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下で少しの還元電流が流れたが、これは先の反応において還元されずに残ったイオウが還元されたためであると考えられる。

また、実施例 1 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で放電終止電位 1 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で充電終止電位 2.7 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 4 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g 当たりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g 当たりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 1 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g 当たりの放電容量密度が約  $654 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、理論容量密度の  $1675 \text{ mAh} / \text{g}$  より低くなっていたが、一般に正極に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  に比べると、放電容量密度が著しく高くなっていた。また、初期におけるイオウ 1 g 当たりの充電容量密度も約  $623 \text{ mAh} / \text{g}$  と大きな値を示し、イオウが可逆的に反応することもわかった。

さらに、この実施例 1 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で放電終止電位 1 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で充電終止電位 2.7 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) まで充電を行う操作を繰り返して行い、各サイクルにおける充電容量  $Q_a$  ( $\text{mAh} / \text{g}$ ) と放電容量  $Q_b$  ( $\text{mAh} / \text{g}$ ) とを測定すると共に、下記の式により各サイクルにおける充放電効

率（％）を求め、第5図において、各サイクルにおける放電容量（mA h / g）を○と実線で示すと共に、各サイクルにおける充放電効率（％）を△と破線で示した。

$$\text{充放電効率} = (Q_b / Q_a) \times 100$$

この結果、この実施例1の試験セルにおいては、3サイクル目以降の放電容量が約490 mA h / g になって一定しており、充放電効率も約100％で安定していた。

ここで、この実施例1の試験セルにおいては、平均放電電圧が約2 Vであり、イオウ1 g当たりのエネルギー密度は約980 mW h / g になり、一般に正極に使用されているLiCoO<sub>2</sub> 1 g当たりのエネルギー密度（約540 mW h / g）に比べて、エネルギー密度が著しく高くなっていた。

#### （実施例2）

実施例2においては、非水電解液として、γ-ブチロラクトンにLiPF<sub>6</sub>を1 mol / lの濃度になるように溶解させたものを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、実施例2の試験セルを作製した。

次いで、このように作製した実施例2の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1～4.7 V（vs. Li / Li<sup>+</sup>）、電位走査速度を1.0 mV / sにし、参照極13に対する正極11の初期の電位である3.34 V（vs. Li / Li<sup>+</sup>）から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を3サイクル行って、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第6図に示した。

この結果、実施例2の試験セルの場合、還元方向への走査において、約2.3 V（vs. Li / Li<sup>+</sup>）以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.5～3.6 V（vs. Li / Li<sup>+</sup>）に酸化ピークが存在し、この電位範囲において、上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。また、2サイクル目においても同じような結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。なお、この実施例では、

非水電解液の溶媒に $\gamma$ -ブチロラクトンを用いた場合を示したが、 $\gamma$ -ブチロラクトン以外の $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステルを用いた場合においても同様の効果が得られると考えられる。

(実施例 3)

実施例 3 においては、非水電解液として、フッ素化されたカーボネートであるテトラフルオロプロピレンカーボネートと、第 4 級アンモニウム塩であるトリメチルプロピルアンモニウム・ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>N<sup>+</sup> ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) N<sup>-</sup> ( $\text{SO}_2\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / l の濃度になるように溶解させたものを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 3 の試験セルを作製した。

(比較例 2)

比較例 2 においては、非水電解液として、テトラフルオロプロピレンカーボネートに、リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / l の濃度になるように溶解させたものを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、比較例 2 の試験セルを作製した。

次いで、このように作製した実施例 3 及び比較例 2 の各試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1 ~ 4.7 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ )、電位走査速度を 1 mV / s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 3.34 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を、実施例 3 の試験セルでは 4 サイクル、比較例 2 の試験セルでは 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、実施例 3 の試験セルの結果を第 7 図に、比較例 2 の試験セルの結果を第 8 図に示した。

この結果、実施例 3 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.3 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、2.0 ~ 3.0 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に酸化ピークが存在し、この電位範囲において、上記のように還元された



イオウが酸化されると考えられる。また、2サイクル目においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

これに対して、比較例2の試験セルの場合、還元方向への走査において、約2.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられるが、酸化方向への走査においては、酸化ピークが約4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に存在し、エネルギー効率が非常に悪く、また2サイクル目以降においては、酸化ピークの大きさや還元電流の大きさが急激に減少しており、可逆性に乏しい結果になっていた。

また、上記の実施例3の試験セルの結果から求められるイオウの放電電位は約2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) であり、イオウの理論容量密度の1675 mAh/g から換算されるエネルギー密度は3350 mWh/g になり、一般に正極に使用されているLiCoO<sub>2</sub> のエネルギー密度 (約540 mWh/g) に比べて、エネルギー密度が著しく高くなっている。

#### (実施例4)

実施例4においては、上記の実施例1の場合と同様に、室温溶融塩であるトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に、リチウム塩としてLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を0.3 mol/l の濃度になるように溶解させた非水電解液を調製した後、この非水電解液中においてイオウとリチウムとを接触させてイオウの還元生成物を合成し、その後、未反応のイオウとリチウムとを回収し、上記のイオウの還元生成物を含む非水電解液を用いるようにした。

そして、それ以外については、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、実施例4の試験セルを作製した。

次いで、このように作製した実施例4の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1~4.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.0 mV/s にし、参照極13に対する正極11の初期の電位である2.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から酸化方向に走査させた後、還元方向に走査させる操作

を3サイクル行い、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第9図に示した。

この結果、実施例4の試験セルの場合、最初の酸化方向の走査において、還元されたイオウの酸化に対するピークは現れなかったが、還元方向への走査において、約2.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.2 ~ 3.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) に酸化ピークが存在し、この電位範囲において、上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。また、2サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

また、この実施例4の試験セルにおいて、放電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で放電終止電位1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で充電終止電位3.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第10図に示した。なお、放電時における電位とイオウ1 g当たりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ1 g当たりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例4の試験セルにおいては、初期におけるイオウ1 g当たりの放電容量密度が約749 mAh/gであり、理論容量密度の1675 mAh/gより低くなっていたが、一般に正極に用いられているLiCoO<sub>2</sub>に比べると、放電容量密度が著しく高くなっていた。また、上記の実施例1の試験セルと比べた場合においても、非水電解液中にイオウの還元生成物を含有させた実施例4の試験セルの方が放電容量密度が高くなっていた。

#### (実施例5)

実施例5においては、上記の実施例4の場合と同様にして調製した非水電解液を用いるようにした。

また、正極としては、導電剤のアセチレンブラックを80重量部、結着剤のポリテトラフルオロエチレンを20重量部の割合にして混練し、乳鉢で30分間らいかいした後、これを成形器に入れ150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5秒間プレスして直径

が10.3mmの円板状に成形し、これをアルミニウム製の網で包んだものを用いた。

そして、それ以外については、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、実施例5の試験セルを作製した。

次いで、このように作製した実施例5の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1～4.7V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.0mV/sにし、参照極13に対する正極11の初期の電位である2.3V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)から酸化方向に走査させた後、還元方向に走査させる操作を3サイクル行い、各サイクルにおけるサイリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第11図に示した。

この結果、実施例5の試験セルの場合、最初の酸化方向への走査において、還元されたイオウの酸化に対応するピークはほとんど現れなかったが、還元方向への走査において、約2.3V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下で還元電流が流れ始め、イオウがさらに還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.3～3.4V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)に酸化ピークが存在し、この電位範囲において、上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。また、2サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

#### (実施例6)

実施例6においては、室温熔融塩であるトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  にリチウム塩を加えず、そのまま非水電解液として使用し、それ以外については、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、実施例6の試験セルを作製した。

そして、このように作製した実施例6の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1～4.7V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.0mV/sにし、参照極13に対する正極11の初期の電位である2.3V

( $v.s. Li/Li^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイリックボルタシメトリーを測定し、その結果を第 12 図に示した。

この結果、実施例 6 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 4 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) 付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において、上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。また、2 サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

また、この実施例 6 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で放電終止電位 1 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で充電終止電位 4.5 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 13 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g 当たりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g 当たりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 6 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g 当たりの放電容量密度が約  $366 \text{ mAh/g}$  であり、理論容量密度の  $1675 \text{ mAh/g}$  より低くなっていたが、一般に正極に用いられている  $LiCoO_2$  に比べると、放電容量密度が著しく高くなっていた。

なお、この実施例 6 の結果から、非水電解液中にリチウム塩が存在しなくてもイオウが充放電することがわかった。このことから、負極に用いる材料がリチウムイオンを吸蔵・放出するものだけに限らず、カチオンを吸蔵・放出する材料であればイオウは充放電できるものと考えられる。このカチオンとして、カルシウムイオン、マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン等が考えられる。また、この場合、非水電解液中に、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類塩や、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩を含んでいてもよい。

## (実施例 7)

実施例 7 においては、非水電解液として、室温熔融塩であるトリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド  $(C_2H_5)_3N^+(CH_3)(CF_3CO)N^-(SO_2CF_3)$  に、リチウム塩として  $LiN(CF_3SO_2)_2$  を  $0.5\text{ mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外については、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 7 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 7 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1 \sim 4.7\text{ V (vs. Li/Li^+)}$ 、電位走査速度を  $1.0\text{ mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $3.0\text{ V (vs. Li/Li^+)}$  から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 14 図に示した。

この結果、実施例 7 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約  $2.3\text{ V (vs. Li/Li^+)}$  以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約  $3.8\text{ V (vs. Li/Li^+)}$  付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されることが考えられる。また、2 サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

また、実施例 7 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13\text{ mA/cm}^2$  で放電終止電位  $1.0\text{ V (vs. Li/Li^+)}$  まで放電を行った後、充電電流  $0.13\text{ mA/cm}^2$  で充電終止電位  $3.5\text{ V (vs. Li/Li^+)}$  まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 15 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 7 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g あたりの放電容量密度が  $1138\text{ mAh/g}$  であり、一般に正極に用いられている  $LiC$

o O<sub>2</sub>に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。

(実施例 8)

実施例 8 においては、非水電解液として、室温熔融塩であるトリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  に、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外については、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 8 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 8 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1 ~ 4.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.8 (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 16 図に示した。

この結果、実施例 8 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化され则认为られる。また、2 サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

また、実施例 8 の試験セルにおいて、放電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で放電終止電位 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で充電終止電位 3.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 17 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 8 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g あたりの放電容量密度が 588 mAh/g であり、一般に正極に用いられている LiCo

O<sub>2</sub>に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。

(実施例 9)

実施例 9 においては、正極として、硫化銅 CuS を 90 重量部、導電剤のアセチレンブラックを 5 重量部、結着剤のポリテトラフルオロエチレンを 5 重量部の割合にして混練し、乳鉢で 30 分らいかいした後、これを成型器に入れ 150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で 5 秒間プレスして直径が 10.3 mm の円盤状に形成し、これを銅製の網で包んだものを用いた。それ以外については、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 9 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 9 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1 ~ 3.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 18 図に示した。

この結果、実施例 9 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下で還元電流が流れ始め、硫化銅が還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元された硫化銅が酸化され则认为られる。また、2 サイクル目以降においても同様の結果が得られ、硫化銅が可逆的に反応していると考えられる。

また、実施例 9 の試験セルにおいて、放電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で放電終止電位 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で充電終止電位 2.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 19 図に示した。なお、放電時における電位と硫化銅 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位と硫化銅 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 9 の試験セルにおいては、初期における硫化銅 1 g あたり

の放電容量密度が  $129 \text{ mA h/g}$  であった。

(実施例 10)

実施例 10 においては、非水電解液として、1, 3-ジオキソランを 50 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を 50 体積%の割合で混合したものに、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を  $0.5 \text{ mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 10 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 10 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1.0 \sim 3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 、電位走査速度を  $1.0 \text{ mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $2.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 20 図に示した。

この結果、実施例 10 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約  $2.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  以下で還元電流が流れ始め、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約  $2.6 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されることが考えられる。また、2 サイクル目以降においても同様の結果が得られ、イオウが可逆的に反応していると考えられる。

また、実施例 10 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で放電終止電位  $1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で充電終止電位  $3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 21 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 10 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ  $1 \text{ g}$  あた



りの放電容量密度が  $2230 \text{ mA h/g}$  であり、一般に正極に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、1, 3-ジオキソランとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  とを混合することにより、下記の比較例 3 に示すように、非水電解液の溶媒として、1, 3-ジオキソランを単独で用いた場合に比べて、約  $2.0 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上での放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例 1 で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

#### (実施例 11)

実施例 11 においては、非水電解液として、1, 3-ジオキソランを 25 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を 75 体積% の割合で混合したものに、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を  $0.5 \text{ mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 11 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 11 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1.0 \sim 3.3 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ )、電位走査速度を  $1.0 \text{ mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $2.4 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 22 図に示した。

この結果、実施例 11 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約  $1.9 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約  $2.4 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 付近で酸化ピークが現れ、この電位付近において上記のように還元されたイオウが

酸化されると考えられる。2サイクル目以降においても、還元方向の走査において、約1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に還元ピークが存在し、酸化方向への走査において、約2.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に酸化ピークが存在し、イオウが可逆的に反応しているものと考えられる。

また、実施例11の試験セルにおいて、放電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で放電終止電位1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で充電終止電位3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第23図に示した。なお、放電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例11の試験セルにおいては、初期におけるイオウ1 gあたりの放電容量密度が2291 mA h/gであり、一般に正極に用いられているLiCoO<sub>2</sub>に比べると、放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、1,3-ジオキソランとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とを混合することにより、下記の比較例3に示すように、非水電解液の溶媒として、1,3-ジオキソランを単独で用いた場合に比べて、約2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上での放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例1で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

#### (比較例3)

比較例3においては、非水電解液として、1,3-ジオキソランにリチウム塩としてLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を0.5 mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、比較例3の試験セルを作製した。

このように作製した比較例3の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11

の電位走査範囲を1.0～3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.0 mV/sにし、参照極13に対する正極11の初期の電位である2.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を3サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第24図に示した。

この結果、比較例3の試験セルの場合、還元方向への走査において、約1.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)付近で還元ピークが現れ、約1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下で大きな還元電流が流れており、イオウが還元されているものと考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.6 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。

また、比較例3の試験セルにおいて、放電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で放電終止電位1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電を行った後、充電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で充電終止電位3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第25図に示した。なお、放電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この比較例3の試験セルにおいては、初期におけるイオウ1 gあたりの放電容量密度が1677 mAh/gであり、一般に正極に用いられているLiCoO<sub>2</sub>に比べると放電容量密度が著しく高くなっていたが、放電電位は約1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)と低いものになっていた。

また、上記の実施例10及び実施例11に示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と1,3-ジオキソランとを混合させると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を単独で使用する場合に比べて、非水電解液の粘度が小さくなって好ましいと考えられる。また、実施例1、実施例10、実施

例 1 1 及び比較例 3 の結果から、正極にイオウを用いた場合、放電における約 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上の放電容量密度を比較すると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> や 1, 3-ジオキソランを単独で用いるよりも、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と 1, 3-ジオキソランとを混合させて用いることが好ましく、1, 3-ジオキソランが 0. 1 体積%~99. 9 体積%の範囲、好ましくは 0. 1 体積%~50 体積%の範囲、さらに好ましくは 0. 1 体積%~25 体積%の範囲になるようにする。

#### (実施例 1 2)

実施例 1 2 においては、非水電解液として、テトラヒドロフランを 50 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 50 体積%の割合で混合したもの、にリチウム塩として LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0. 5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 1 2 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 1 2 の試験セルを使用し、参照極 1 3 に対する正極 1 1 の電位走査範囲を 1. 0~3. 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1. 0 mV/s にし、参照極 1 3 に対する正極 1 1 の初期の電位である 2. 5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 2 6 図に示した。

この結果、実施例 1 2 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2. 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) と 1. 5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2. 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上で酸化電流が流れ、この電位以上において上記のように還元されたイオウが酸化されることが考えられる。

また、実施例 12 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で放電終止電位  $1.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で充電終止電位  $3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 27 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 12 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの放電容量密度が  $1479 \text{ mAh/g}$  であり、一般に正極に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、テトラヒドロフランとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  とを混合したものを用いることにより、下記の比較例 4 に示すように、非水電解液の溶媒としてテトラヒドロフランを単独で用いた場合に比べて、約  $2.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 以上の放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例 1 で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

#### (実施例 13)

実施例 13 においては、非水電解液として、テトラヒドロフランを 25 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を 75 体積%の割合で混合したものに、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$  を  $0.5 \text{ mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 13 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 13 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1.0 \sim 3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )、電位走査速度を  $1.0 \text{ mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $2.6 \text{ V}$  (vs.

$\text{Li}/\text{Li}^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を3サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第28図に示した。

この結果、実施例13の試験セルの場合、還元方向への走査において、約2.4 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以下で還元電流が流れ、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.5 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 付近で酸化ピークが現れ、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。

また、実施例13の試験セルにおいて、放電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で放電終止電位1.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで放電を行った後、充電電流0.13 mA/cm<sup>2</sup>で充電終止電位3.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第29図に示した。なお、放電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ1 gあたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例13の試験セルにおいては、初期におけるイオウ1 gあたりの放電容量密度が1547 mAh/gであり、一般に正極に用いられている $\text{LiCoO}_2$ に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、テトラヒドロフランとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  とを混合させたものを用いることにより、下記の比較例4に示すように、非水電解液の溶媒として、テトラヒドロフランを単独で用いた場合に比べて、約2.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以上での放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例1で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

(比較例4)

比較例4においては、非水電解液として、テトラヒドロフランにリチウム塩とし

てLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を0.5mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、比較例4の試験セルを作製した。

このように作製した比較例4の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1.0～3.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.0mV/sにし、参照極13に対する正極11の初期の電位である2.3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を3サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第30図に示した。

この結果、比較例4の試験セルの場合、還元方向への走査において、約1.6V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)付近で還元ピークが現れ、また、約1.2V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下で大きな還元電流が流れており、イオウが還元されているものと考えられる。また、酸化方向への走査においては、約2.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化され则认为られる。

また、比較例4の試験セルにおいて、放電電流0.13mA/cm<sup>2</sup>で放電終止電位1.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電を行った後、充電電流0.13mA/cm<sup>2</sup>で充電終止電位3.3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第31図に示した。なお、放電時における電位とイオウ1gあたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ1gあたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この比較例4の試験セルにおいては、初期におけるイオウ1gあたりの放電容量密度が1065mAh/gであり、一般に正極に用いられているLiCoO<sub>2</sub>に比べると放電容量密度が著しく高くなっていたが、放電電位は約1.2V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)と低いものになっていた。

また、上記の実施例12及び実施例13に示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H

7)  $\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  とテトラヒドロフランとを混合させると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を単独で使用する場合に比べて、非水電解液の粘度が小さくなって好ましいと考えられる。また、実施例 1、実施例 12、実施例 13 及び比較例 4 の結果から、正極にイオウを用いた場合、放電における約 2 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以上の放電容量密度を比較すると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  やテトラヒドロフランを単独で用いるよりも、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  とテトラヒドロフランとを混合させて用いることが好ましく、テトラヒドロフランが 0.1 体積%~99.9 体積%の範囲、好ましくは 0.1 体積%~50 体積%の範囲、さらに好ましくは 0.1 体積%~25 体積%の範囲になるようにする。

(実施例 14)

実施例 14 においては、非水電解液として、1,2-ジメトキシエタンを 50 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を 50 体積%の割合で混合したものに、リチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 14 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 14 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1.0~3.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、電位走査速度を 1.0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.8 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 32 図に示した。

この結果、実施例 14 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.0



V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上で酸化電流が流れ、この電位以上において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。

また、実施例 14 の試験セルにおいて、放電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で放電終止電位 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で充電終止電位 3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 33 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 14 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g あたりの放電容量密度が 1919 mAh/g であり、一般に正極に用いられている LiCoO<sub>2</sub> に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、1,2-ジメトキシエタンとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを混合したものをを用いることにより、下記の比較例 5 に示すように、非水電解液の溶媒として 1,2-ジメトキシエタンを単独で用いた場合に比べて、約 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上での放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例 1 で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

#### (実施例 15)

実施例 15 においては、非水電解液として、1,2-ジメトキシエタンを 25 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 75 体積% の割合で混合したものに、リチウム塩として LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの

場合と同様にして、実施例 15 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 15 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1.0 ~ 3.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 34 図に示した。

この結果、実施例 15 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 2.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下で還元電流が流れ、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で酸化ピークが現れ、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されることが考えられる。

また、実施例 15 の試験セルにおいて、放電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で放電終止電位 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で充電終止電位 3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 35 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 15 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g あたりの放電容量密度が 1636 mAh/g であり、一般に正極に用いられている LiCoO<sub>2</sub> に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、1,2-ジメトキシエタンとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを混合したものを用いることにより、下記の比較例 5 に示すように、非水電解液の溶媒として 1,2-ジメトキシエタンを単独で用いた場合に比べて、約 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上での放電における容量密度が大きくなり、また上記の実施例 1 で示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)

イミド  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を単独で用いた場合に比べても放電容量密度が大きくなった。

(比較例 5)

比較例 5 においては、非水電解液として、1, 2-ジメトキシエタンにリチウム塩として  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を  $0.5 \text{ mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、比較例 5 の試験セルを作製した。

このように作製した比較例 5 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1.0 \sim 3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 、電位走査速度を  $1.0 \text{ mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $2.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 36 図に示した。

この結果、比較例 5 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約  $1.8 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  付近で還元ピークが現れ、また、約  $1.2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  以下で大きな還元電流が流れており、イオウが還元されているものと考えられる。また、酸化方向への走査においては、約  $2.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  付近に酸化ピークが存在し、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。

また、比較例 5 の試験セルにおいて、放電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で放電終止電位  $1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで放電を行った後、充電電流  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で充電終止電位  $3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 37 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この比較例 5 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ  $1 \text{ g}$  あたりの放電容量密度が  $1921 \text{ mAh/g}$  であり、一般に正極に用いられている  $\text{Li}$

C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。しかしながら、放電特性において約1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上の容量密度は小さく、大部分の放電電位は約1.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)と低いものになっていた。

また、上記の実施例14及び実施例15に示すように、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と1,2-ジメトキシエタンとを混合させると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を単独で使用する場合に比べて、非水電解液の粘度が小さくなって好ましいと考えられる。また、実施例1、実施例14、実施例15及び比較例5の結果から、正極にイオウを用いた場合、放電における約1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上の放電容量密度を比較すると、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>や1,2-ジメトキシエタンを単独で用いるよりも、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と1,2-ジメトキシエタンとを混合させて用いることが好ましく、1,2-ジメトキシエタンが0.1体積%~99.9体積%の範囲、好ましくは0.1体積%~50体積%の範囲、さらに好ましくは0.1体積%~25体積%の範囲になるようにする。

#### (実施例16)

実施例16では、非水電解液として、1,3-ジオキサランを10体積%、テトラヒドロフランを10体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を80体積%の割合で混合したものに、リチウム塩としてLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を0.5 mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例1の試験セルの場合と同様にして、実施例16の試験セルを作製した。

このように作製した実施例16の試験セルを使用し、参照極13に対する正極11の電位走査範囲を1.0~3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を1.

0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 38 図に示した。

この結果、実施例 16 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 1.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で酸化ピークが現れており、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。そして、2 サイクル目以降も同様の結果が得られ、イオウが約 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で可逆的に反応することがわかった。

ここで、上記のように 1, 3-ジオキソランと、テトラヒドロフランと、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを混合させるにあたっては、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドの割合を 0.1 体積%~99.9 体積%の範囲、好ましくは 50 体積%~99.9 体積%の範囲、より好ましくは 80 体積%~99.9 体積%の範囲になるようにする。

#### (実施例 17)

実施例 17 においては、非水電解液として、1, 3-ジオキソランを 10 体積%、1, 2-ジメトキシエタンを 10 体積%、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 80 体積%の割合で混合したものに、リチウム塩として LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 17 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 17 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1.0~3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.

0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 39 図に示した。

この結果、実施例 17 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 1.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で酸化ピークが現れており、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。そして、2 サイクル目以降も同様の結果が得られ、イオウが約 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で可逆的に反応することがわかった。

ここで、上記のように 1, 3-ジオキソランと、1, 2-ジメトキシエタンと、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを混合させるにあたっては、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドの割合を 0.1 体積%~99.9 体積%の範囲、好ましくは 50 体積%~99.9 体積%の範囲、より好ましくは 80 体積%~99.9 体積%の範囲になるようにする。

#### (実施例 18)

実施例 18 においては、非水電解液として、1, 3-ジオキソランとテトラヒドロフランと 1, 2-ジメトキシエタンとトリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを 6.7 : 6.7 : 6.7 : 80 の体積比で混合したものに、リチウム塩として LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 18 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 18 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1.0~3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.

0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.85 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 40 図に示した。

この結果、実施例 18 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 1.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で酸化ピークが現れており、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されると考えられる。そして、2 サイクル目以降も同様の結果が得られ、イオウが約 2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で可逆的に反応することがわかった。

ここで、上記のように 1, 3-ジオキソランと、テトラヒドロフランと、1, 2-ジメトキシエタンと、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とを混合させるにあたっては、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドの割合を 0.1 体積%~99.9 体積%の範囲、好ましくは 50 体積%~99.9 体積%の範囲、より好ましくは 80 体積%~99.9 体積%の範囲になるようにする。

#### (実施例 19)

実施例 19 においては、非水電解液として、1, 3-ジオキソランを 50 体積%、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> を 50 体積%の割合で混合したものに、リチウム塩として LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0.5 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 19 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 19 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を 1.0~3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度を 1.

0 mV/s にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である 2.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 41 図に示した。

この結果、実施例 19 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約 1.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近に還元ピークが現れ、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約 2.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近で酸化ピークが現れ、この電位付近において、上記のように還元されたイオウが酸化され则认为られる。

また、実施例 19 の試験セルにおいて、放電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で放電終止電位 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電を行った後、充電電流 0.13 mA/cm<sup>2</sup> で充電終止電位 3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電を行って、初期の充放電特性を調べ、その結果を第 42 図に示した。なお、放電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す放電曲線を実線で、充電時における電位とイオウ 1 g あたりの容量密度との関係を示す充電曲線を破線で示した。

この結果、この実施例 19 の試験セルにおいては、初期におけるイオウ 1 g あたりの放電容量密度が 741 mAh/g であり、一般に正極に用いられている LiCoO<sub>2</sub> に比べると放電容量密度が著しく高くなっていた。さらに、1,3-ジオキサランと 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> とを混合することにより、1,3-ジオキサラン単独で用いた場合に比べて、約 2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上での放電における容量密度が大きくなった。

しかし、上記の実施例 10, 11 のものと比べると、放電容量密度は小さくなっていた。

#### (実施例 20)

実施例 20 においては、非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 1:1 の体積比で混合させた混合溶媒に、第 4 級アンモニウム塩と



してテトラメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  を  $1\text{mol/l}$ 、リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/l}$  の濃度になるように溶解させたものを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の試験セルの場合と同様にして、実施例 20 の試験セルを作製した。

このように作製した実施例 20 の試験セルを使用し、参照極 13 に対する正極 11 の電位走査範囲を  $1.0 \sim 4.7\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ )、電位走査速度を  $1.0\text{mV/s}$  にし、参照極 13 に対する正極 11 の初期の電位である  $2.7\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) から還元方向に走査させた後、酸化方向に走査させる操作を 3 サイクル行い、各サイクルにおけるサイクリックボルタンメトリーを測定し、その結果を第 43 図に示した。

この結果、実施例 20 の試験セルの場合、還元方向への走査において、約  $1.6\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 付近で還元ピークが現れており、イオウが還元されていると考えられる。また、酸化方向への走査においては、約  $4.4\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 付近で酸化ピークが現れており、この電位付近において上記のように還元されたイオウが酸化されることが考えられる。そして、2 サイクル目及び 3 サイクル目は、1 サイクル目に比べ、酸化・還元ピークが小さくなったが、同様に酸化・還元ピークが現れており、イオウが可逆的に反応しているものと考えられる。

#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、正極にイオウを用いた場合において、融点が  $60^\circ\text{C}$  以下の室温溶融塩を含む非水電解液や、融点が  $60^\circ\text{C}$  以下の室温溶融塩とリチウム塩とを含む非水電解液や、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ素化されたカーボネートから選択される少なくとも 1 種の溶媒と、融点が  $60^\circ\text{C}$  以下の室温溶融塩とを含む非水電解液や、 $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水電解液や、第 4 級アンモニウム塩とリチウム塩とを含む非水電解液を用いると、常温においても、正極におけるイオウがリチウムと可逆的に反応して、常温で充放電反応が行えるようになった。

また、融点が60℃以下の室温溶融塩とイオウの還元生成物とを含む非水電解液を用いた場合には、常温においても、正極においてイオウがリチウムと可逆的に反応して、常温で充放電反応が行えるようになり、またイオウを含む正極を使用した場合にも、常温で充放電が行えるようになった。

そして、この発明における非水電解質二次電池において、正極にイオウを使用すると、有機ジスルフィド化合物を用いる場合よりも、さらに単位重量当たりの容量を高めることができた。

## 請求の範囲

1. 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が融点が60℃以下の室温溶融塩を含んでいる。
2. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。
3. 請求の範囲第1項又は第2項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液が融点が60℃以下の室温溶融塩とリチウム塩とを含んでいる。
4. 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液が融点が60℃以下の室温溶融塩とイオウの還元生成物とを含んでいる。
5. 請求の範囲第4項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。
6. 請求の範囲第4項又は第5項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含んでいる。
7. 請求の範囲第4項～第6項の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記のイオウの還元生成物が、融点が60℃以下の室温溶融塩中においてイオウを還元させたものである。
8. 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ素化されたカーボネートから選択される少なくとも1種の溶媒と、融点が60℃以下の室温溶融塩とを含んでいる。
9. 請求の範囲第8項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。
10. 請求の範囲第8項又は第9項に記載した非水電解質二次電池において、上記の環状エーテルが1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、

テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテルから選択される少なくとも1種であり、上記の鎖状エーテルが、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルから選択される少なくとも1種であり、上記のフッ素化されたカーボネートがトリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種である。

1 1. 請求の範囲第1項～第10項の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液における融点が60℃以下の室温溶融塩が、第4級アンモニウム塩である。

1 2. 請求の範囲第11項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第4級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメ

チルスルホニル) アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミドから選択される少なくとも1種である。

13. 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が $\gamma$ -ブチロラクトンを含んでいる。

14. 請求の範囲第13項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。

15. 正極と、リチウムを吸蔵・放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が、第4級アンモニウム塩とリチウム塩とを含んでいる。

16. 請求の範囲第15項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第4級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド、テトラメチルア

ンモニウム・テトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェートから選択される少なくとも1種である。

17. 請求の範囲第1項～第16項の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極に炭素材料又はケイ素材料を用いている。

18. 請求の範囲第1項～第17項の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極に導電剤が添加されている。

## 補正書の請求の範囲

[2002年5月27日(27.05.02)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1及び3-18及は補正された;新しい請求の範囲19-24が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

1. (補正後) 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極が活物質としてイオウ単体を含むと共に、上記の非水電解液が融点60℃以下の室温溶融塩を含んでいる。
2. 請求の範囲第1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。
3. (補正後) 請求の範囲第1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極に炭素材料又はケイ素材料を用いている。
4. (補正後) 請求の範囲第1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液における融点60℃以下の室温溶融塩が、第4級アンモニウム塩である。
5. (補正後) 請求の範囲第4項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第4級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミドから選択される少なくとも1種である。
6. (補正後) 請求の範囲第1項に記載した非水電解質二次電池において、上記

の非水電解液の溶媒として、融点 60℃以下の室温溶融塩が 50 体積%以上含有されている。

7. (補正後) 請求の範囲第 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液が、融点 60℃以下の室温溶融塩とリチウム塩とを含んでいる。

8. (補正後) 請求の範囲第 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極に導電剤が添加されている。

9. (補正後) 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液が、融点 60℃以下の室温溶融塩とイオウの還元生成物とを含んでいる。

10. (補正後) 請求の範囲第 9 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。

11. (補正後) 請求の範囲第 9 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極に炭素材料又はケイ素材料を用いている。

12. (補正後) 請求の範囲第 9 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液における融点 60℃以下の室温溶融塩が、第 4 級アンモニウム塩である。

13. (補正後) 請求の範囲第 12 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第 4 級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリ



フルオロメチルスルホニル) アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミドから選択される少なくとも1種である。

14. (補正後) 請求の範囲第9項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極が活物質としてイオウ単体を含んでいる。

15. (補正後) 請求の範囲第9項に記載した非水電解質二次電池において、上記のイオウの還元生成物が、融点が60℃以下の室温溶融塩中においてイオウ単体を還元させたものである。

16. (補正後) 正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極が活物質としてイオウ単体を含むと共に、上記の非水電解液が、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ素化されたカーボネートから選択される少なくとも1種の溶媒と、融点が60℃以下の室温溶融塩とを含んでいる。

17. (補正後) 請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極にリチウムを吸蔵・放出する材料を用いている。

18. (補正後) 請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極に炭素材料又はケイ素材料を用いている。

19. (追加) 請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液の溶媒として、融点60℃以下の室温溶融塩が50体積%以上含有されている。

20. (追加) 請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液における融点60℃以下の室温溶融塩が、第4級アンモニウム塩である。

21. (追加) 請求の範囲第20項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第4級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・

ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2，2，2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2，2，2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2，2，2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2，2，2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2，2，2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミドから選択される少なくとも1種である。

22.（追加）請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の環状エーテルが、1，3-ジオキソラン、4-メチル-1，3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1，2-ブチレンオキシド、1，4-ジオキサン、1，3，5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1，8-シネオール、クラウンエーテルから選択される少なくとも1種であり、上記の鎖状エーテルが、1，2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1，2-ジエトキシエタン、1，2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1，1-ジメトキシメタン、1，1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルから選択される少なくとも1種であり、上記のフッ素化されたカーボネートが、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種である。

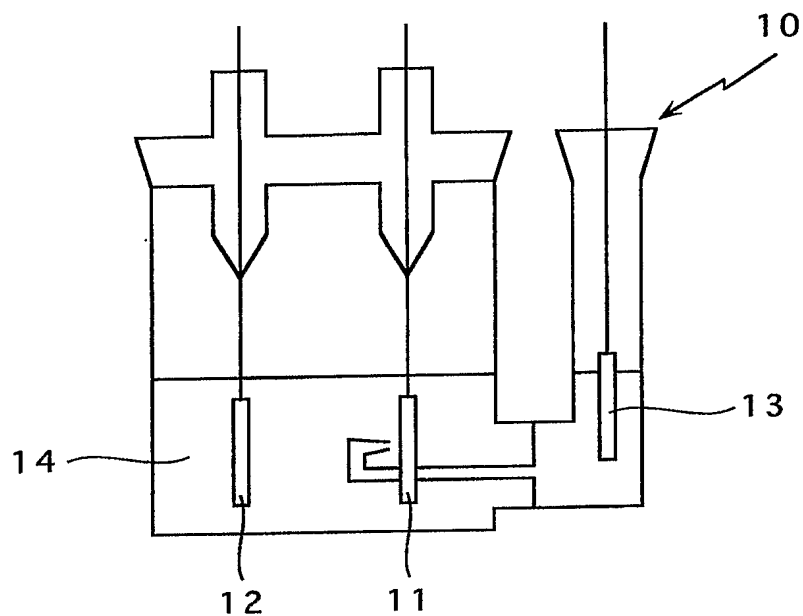
23. (追加) 正極と、リチウムを吸蔵・放出する材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極が活物質としてイオウ単体を含むと共に、上記の非水電解液が、第4級アンモニウム塩とリチウム塩とを含んでいる。

24. (追加) 請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、上記の第4級アンモニウム塩が、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド、テトラメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェート、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウム・ヘキサフルオロフォスフェートから選択される少なくとも1種である。

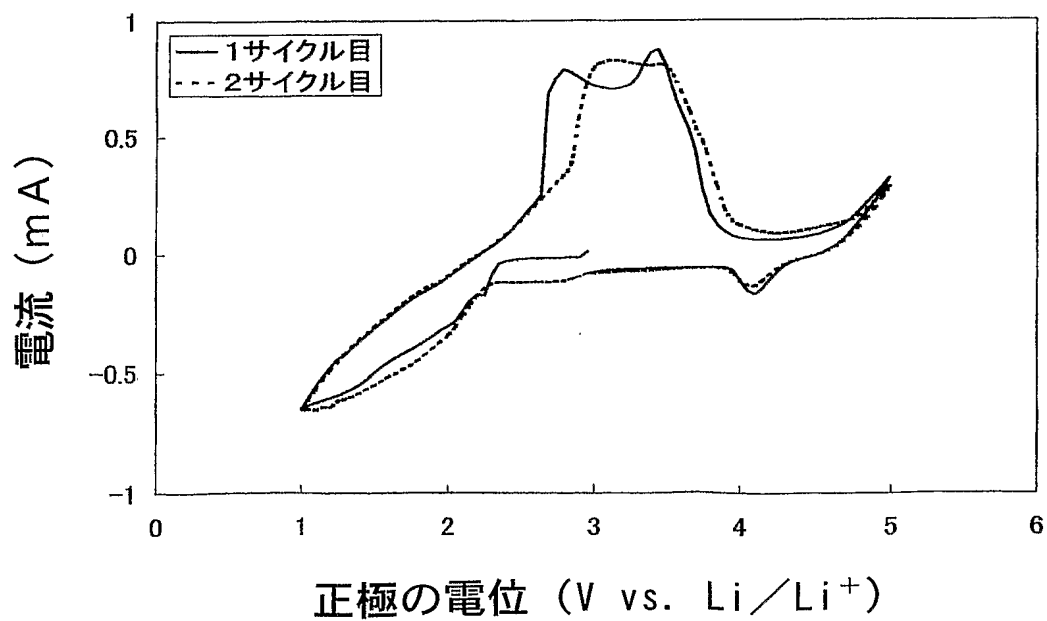
## 条約第 19 条（1）に基づく説明

補正後の請求の範囲第 1 項及び第 16 項においては、明細書中における実施例（但し、実施例 9 を除く。）に示されているように、正極が活物質としてイオウ単体を含むものであることを明確にした。なお、正極の活物質として硫化銅 CuS を用いた実施例 9 のものは、実施例ではなく参考例に変更する予定である。

## 第 1 図

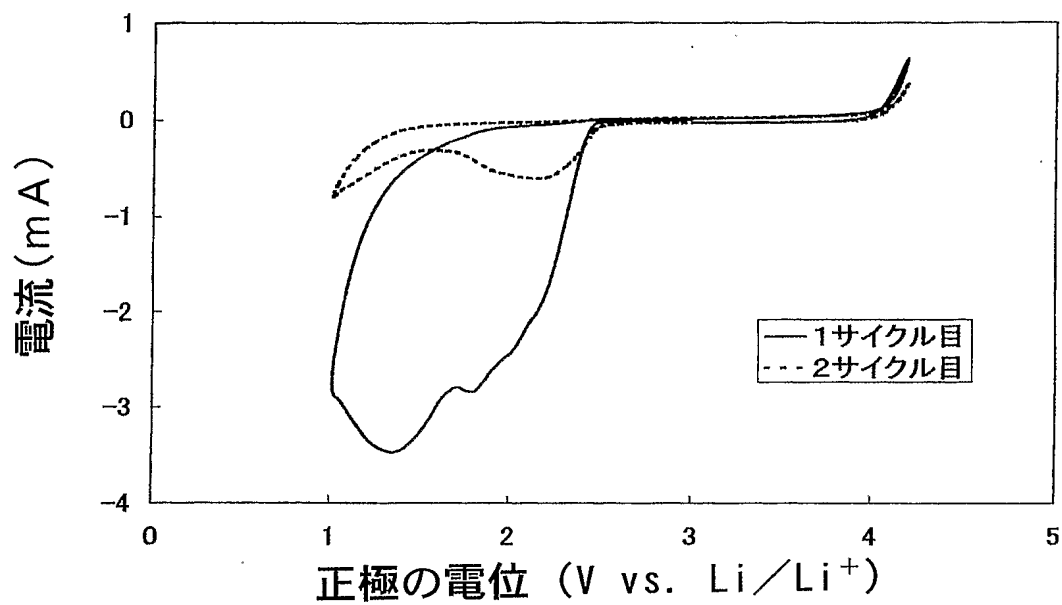


## 第 2 図

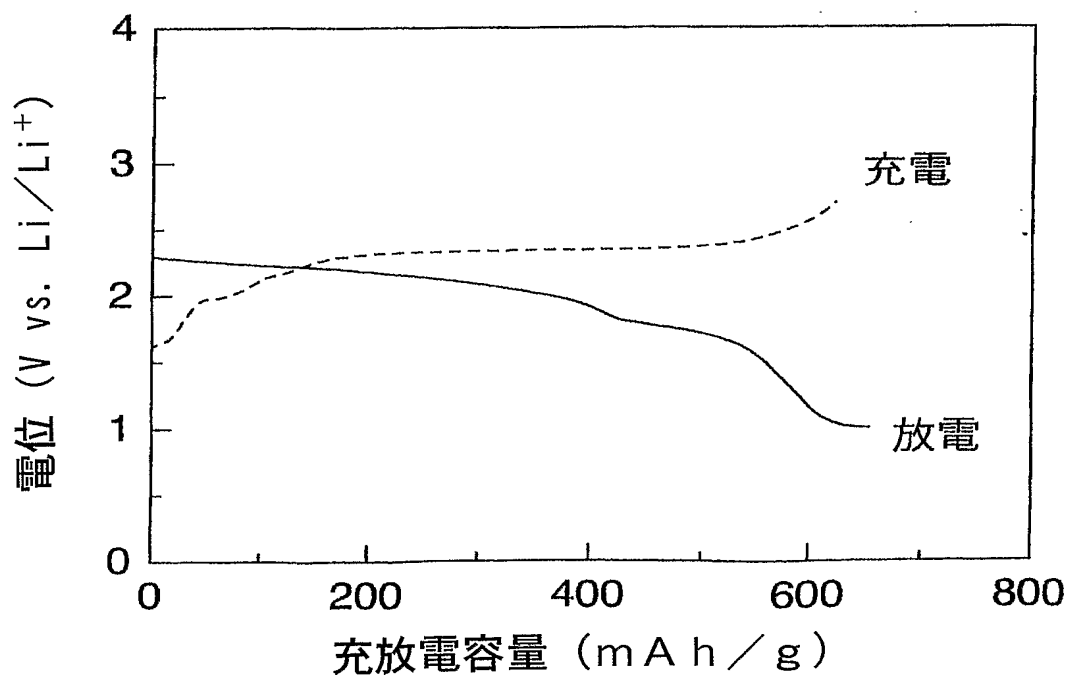


2 / 2 2

第 3 図

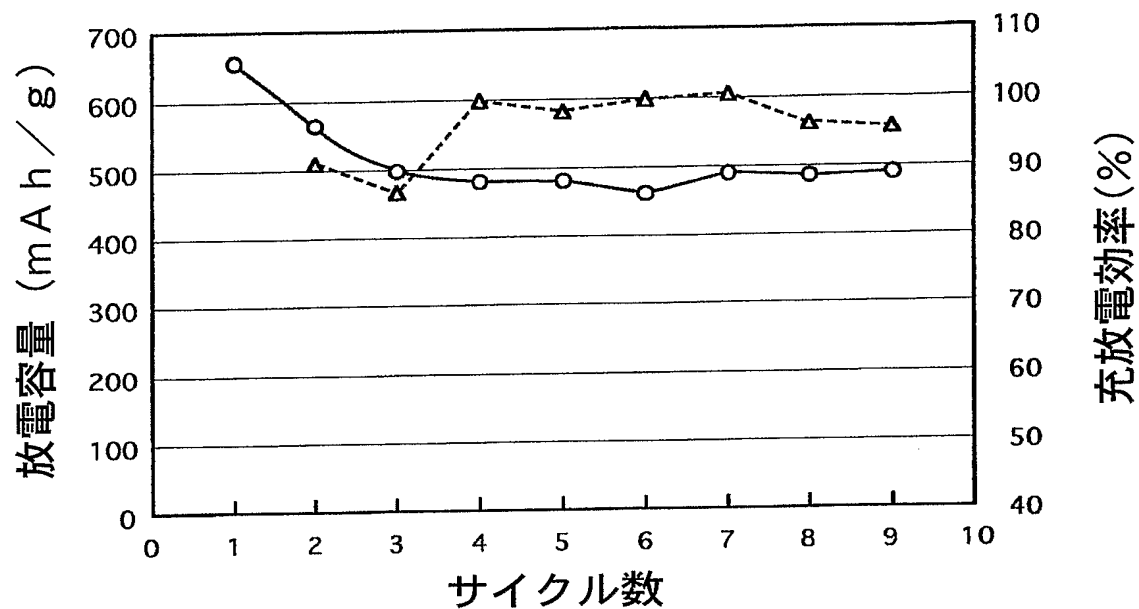


第 4 図

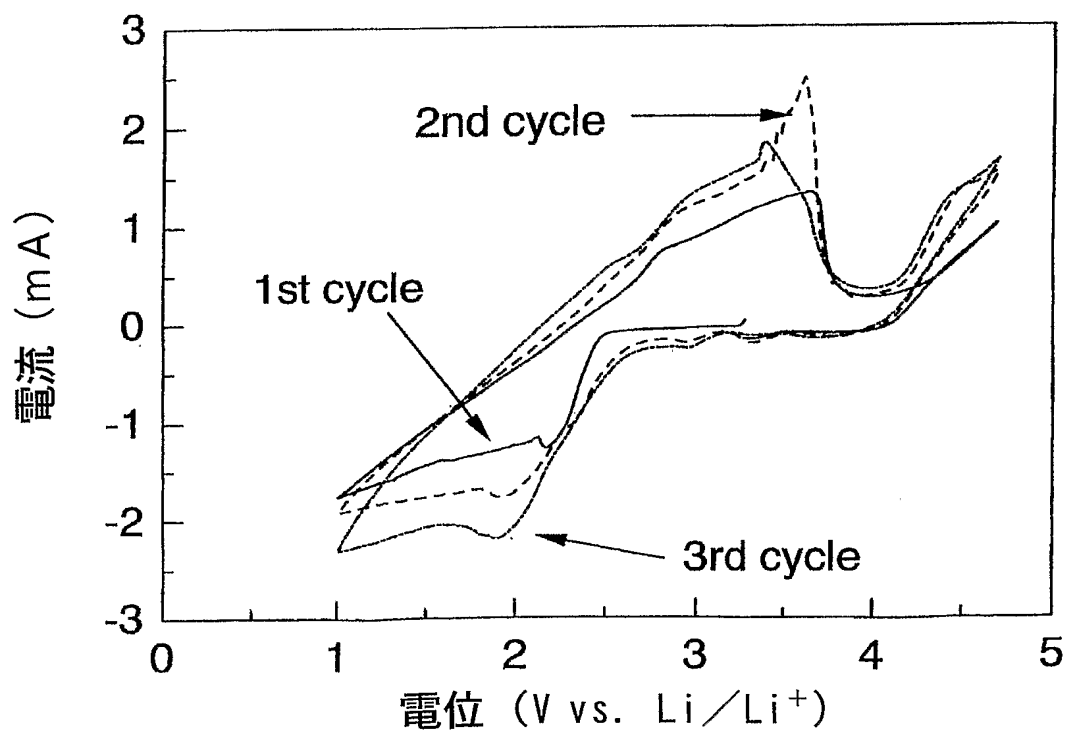


3 / 2 2

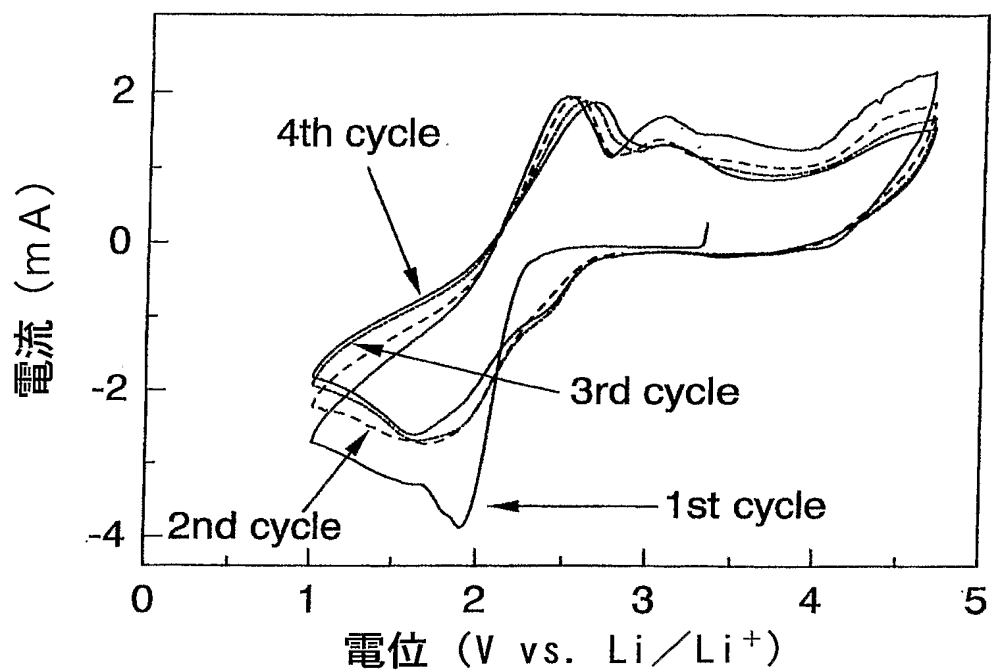
第 5 図



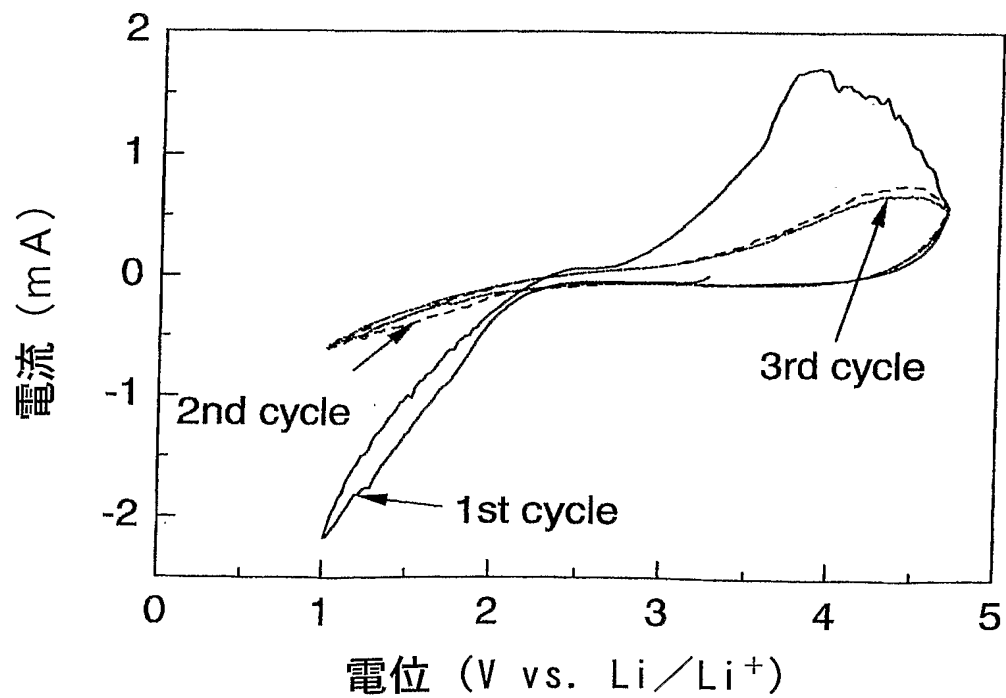
第 6 図



第 7 図



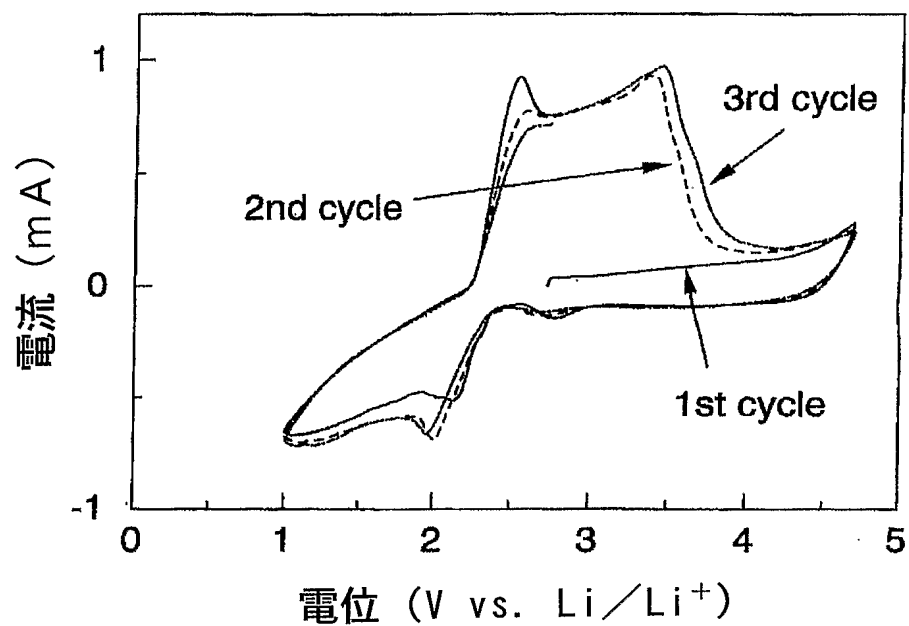
第 8 図



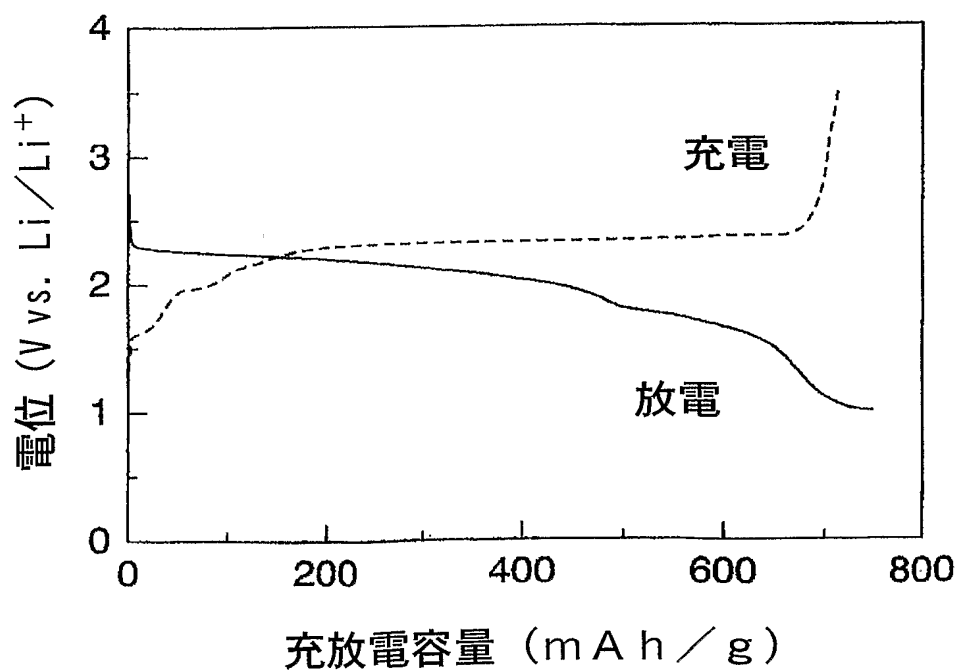


5 / 22

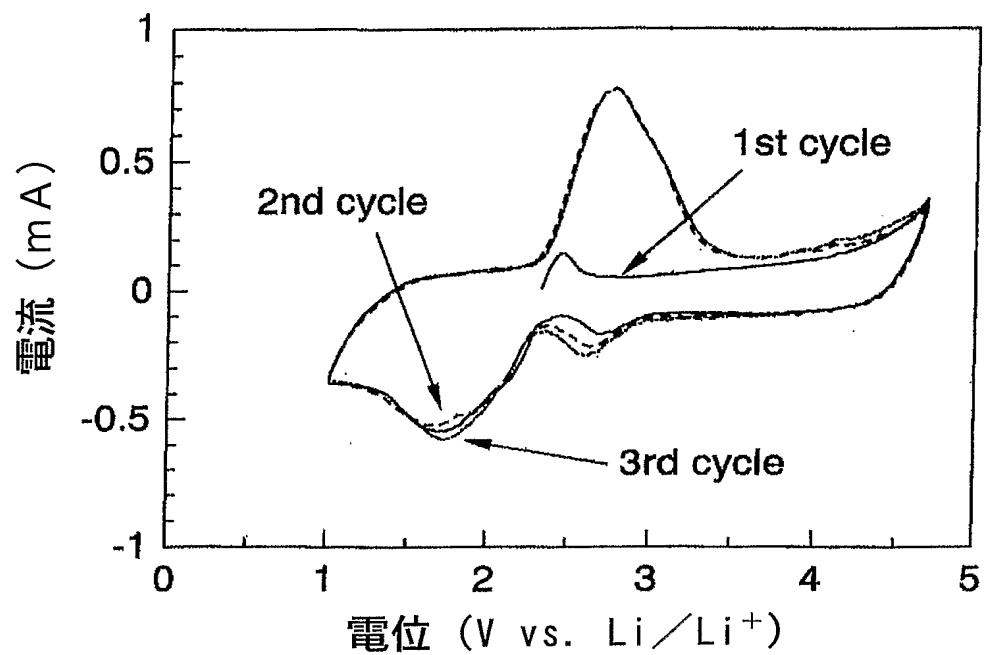
第 9 図



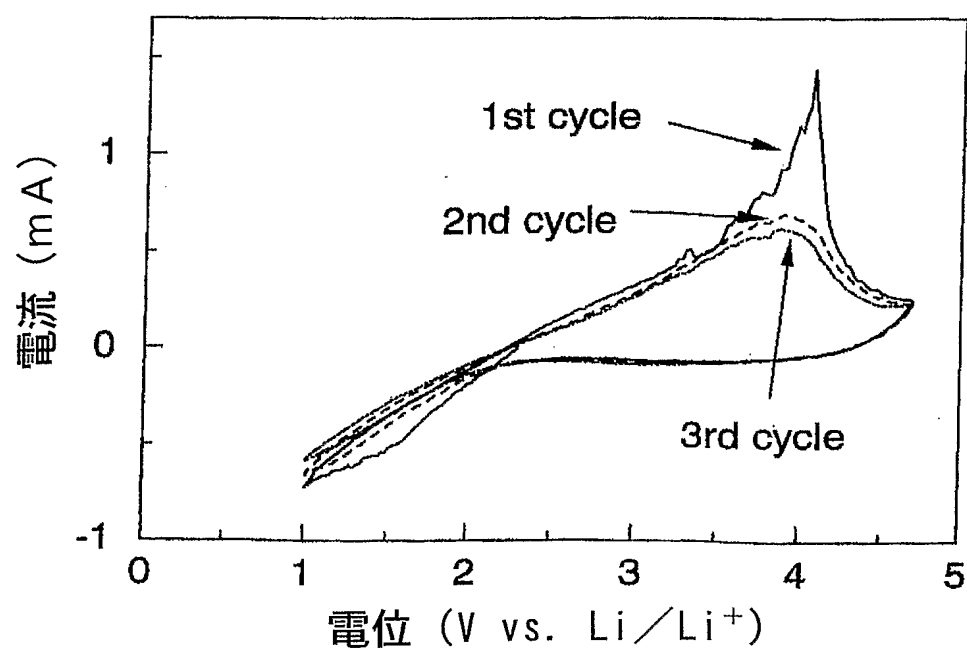
第 10 図



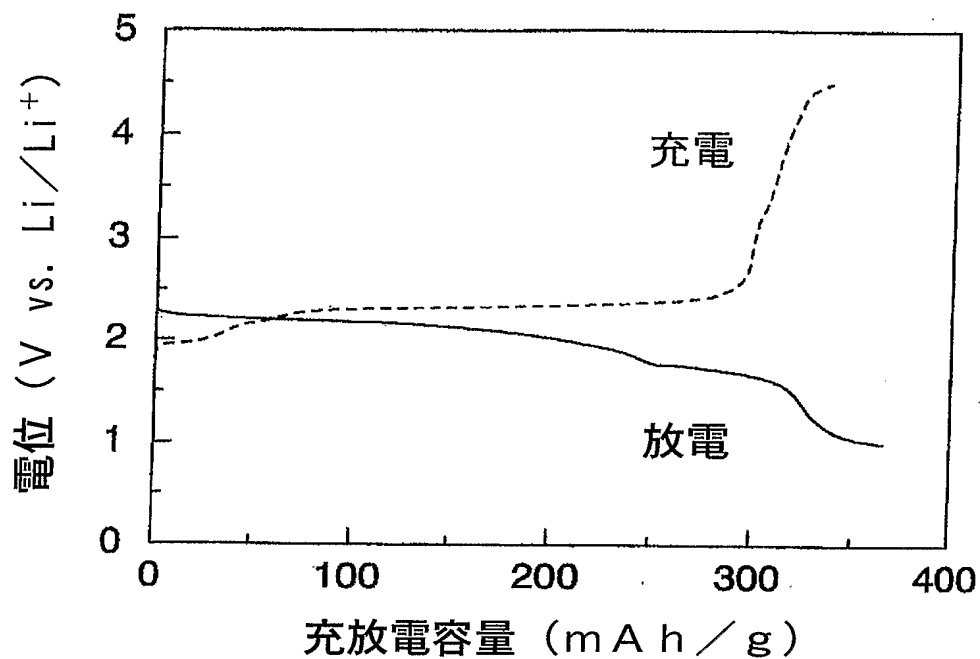
第 1 1 図



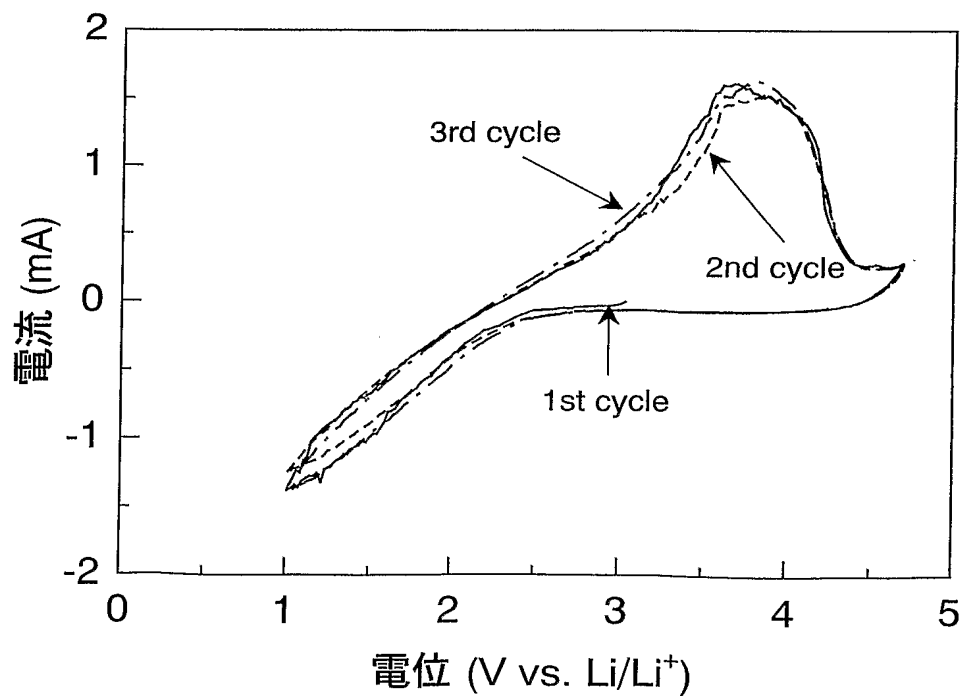
第 1 2 図



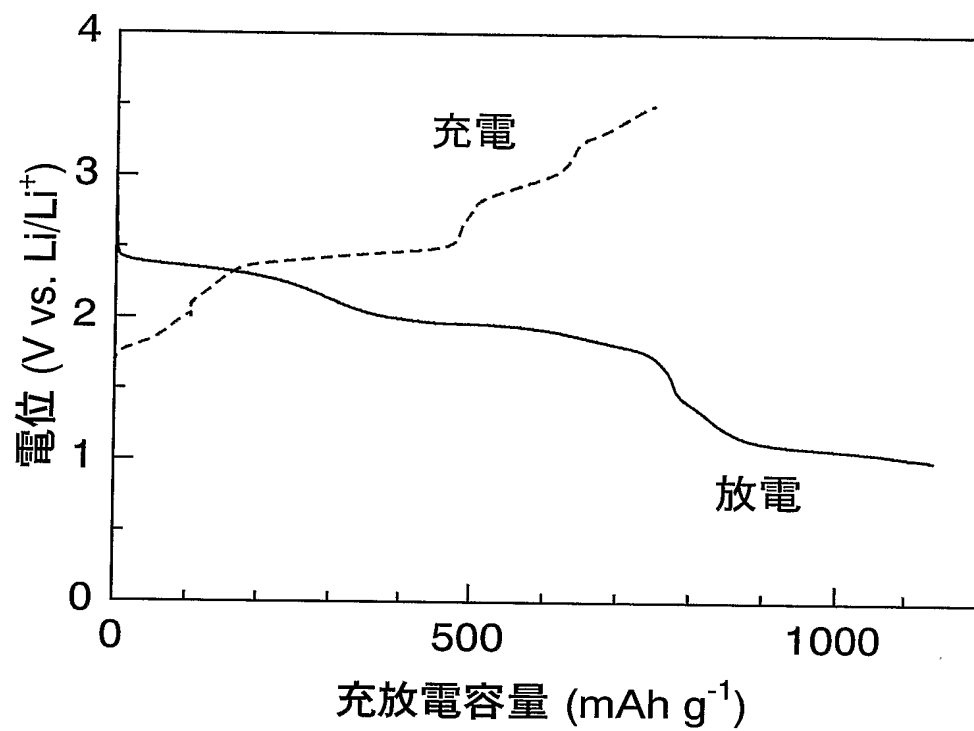
第 13 図



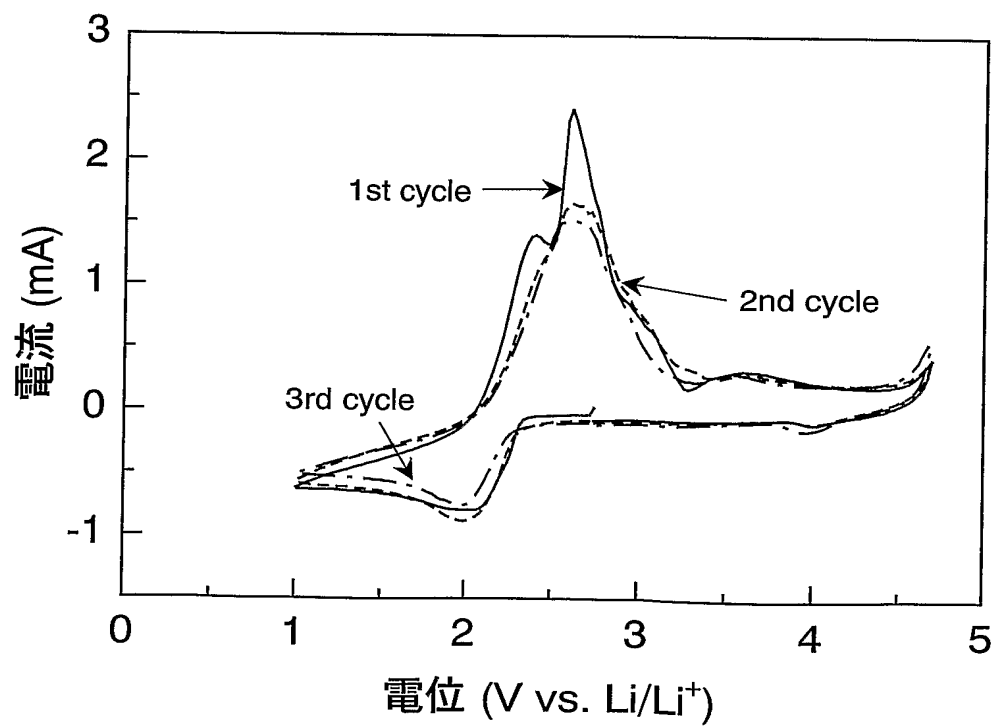
第 14 図



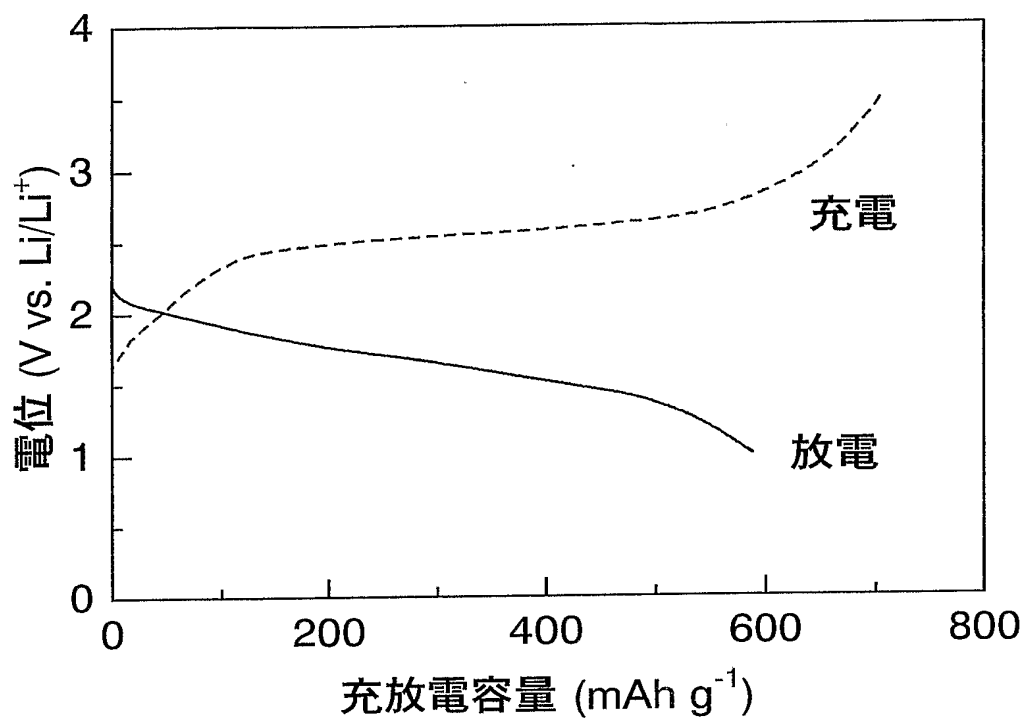
第 15 図



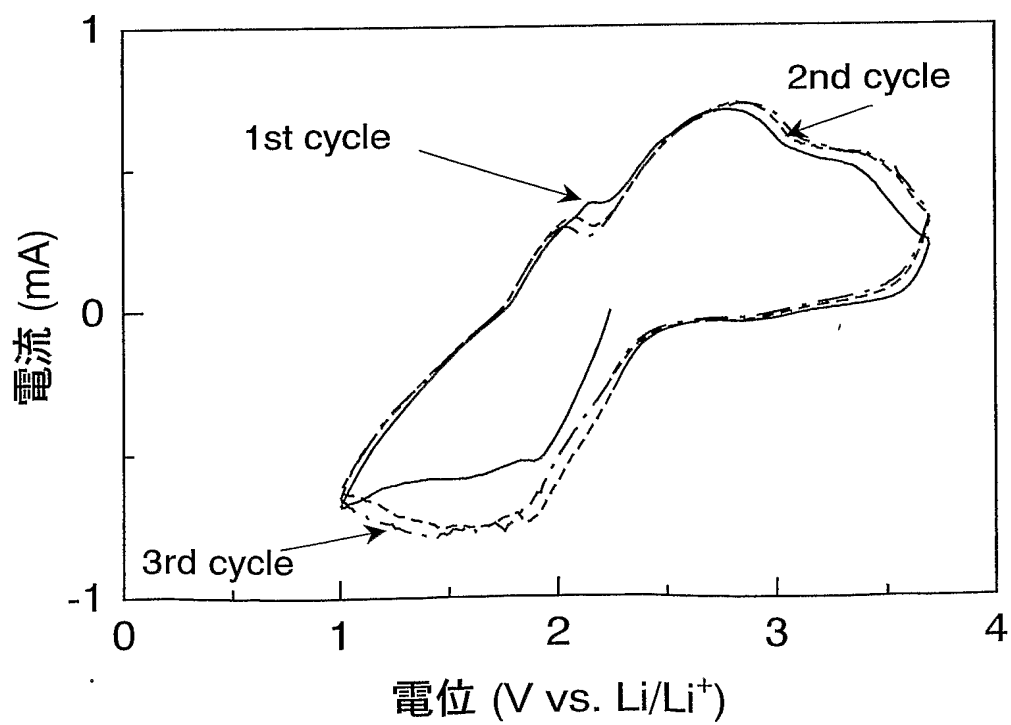
第 16 図



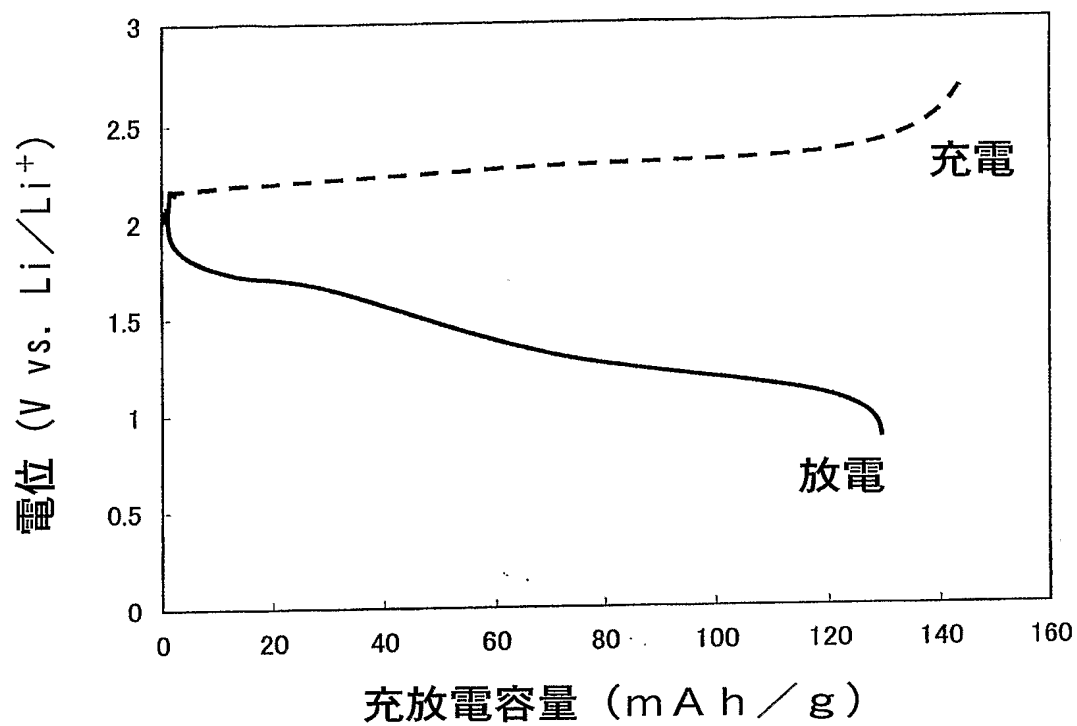
第 17 図



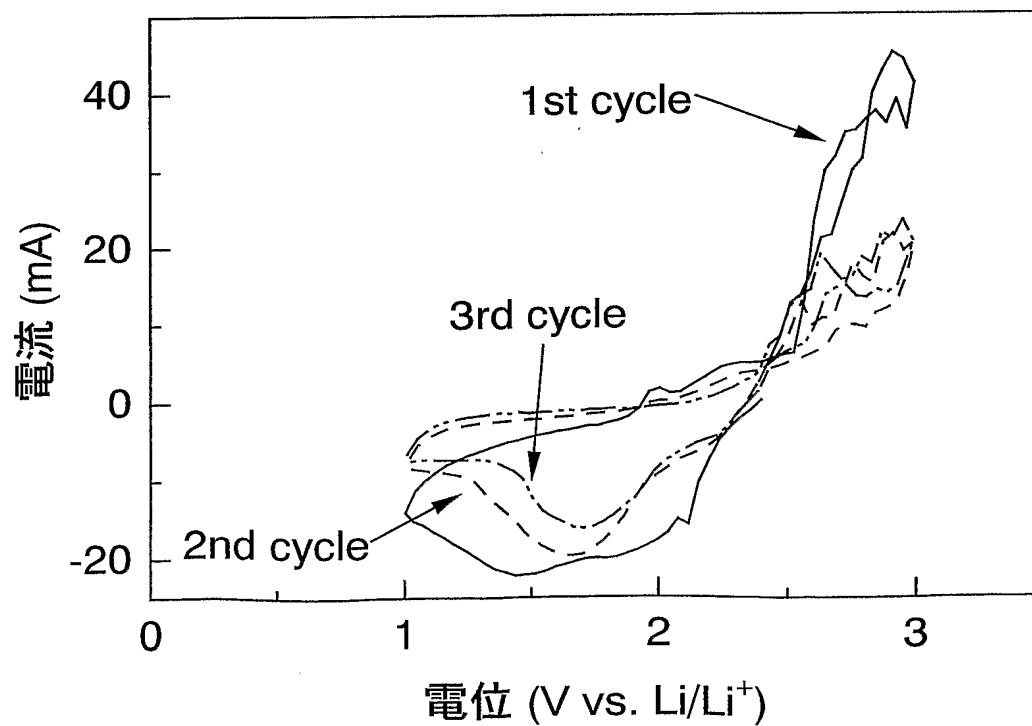
第 18 図



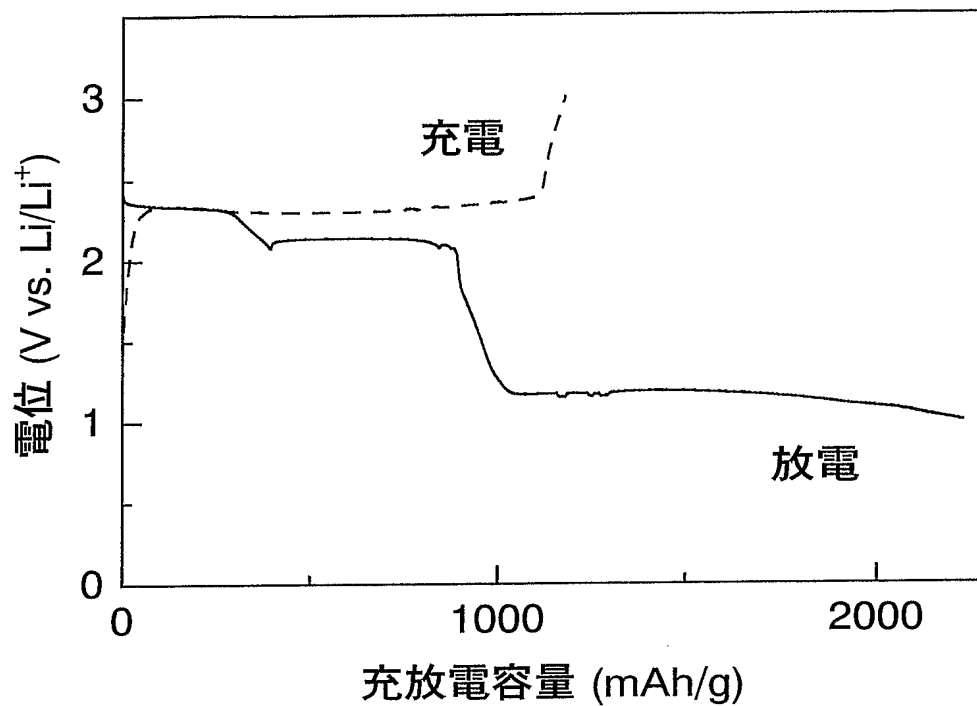
第 19 図



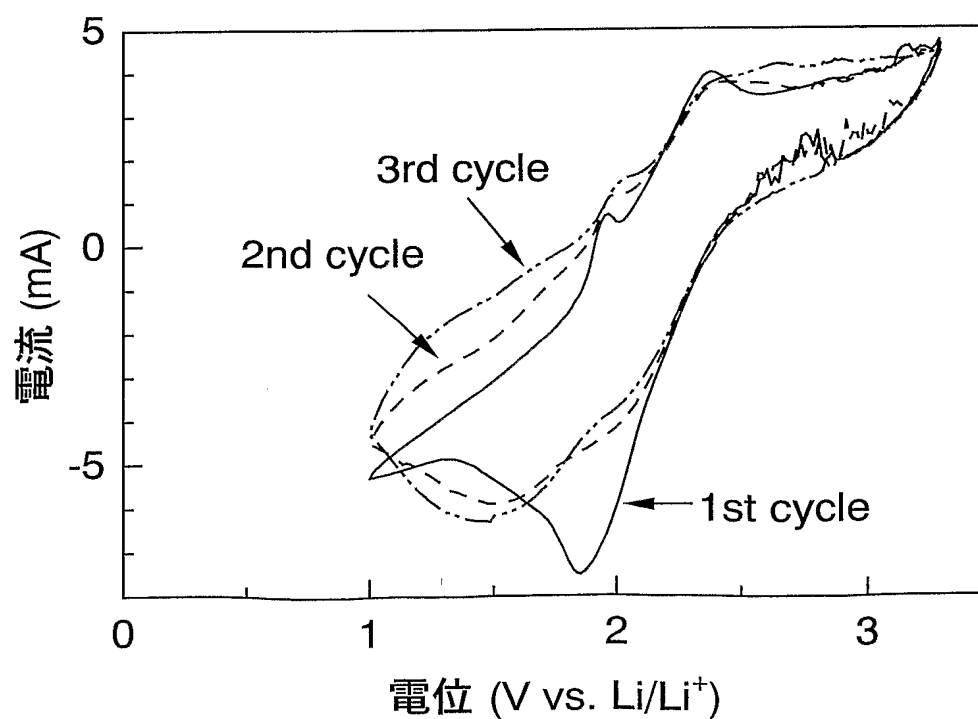
第 20 図



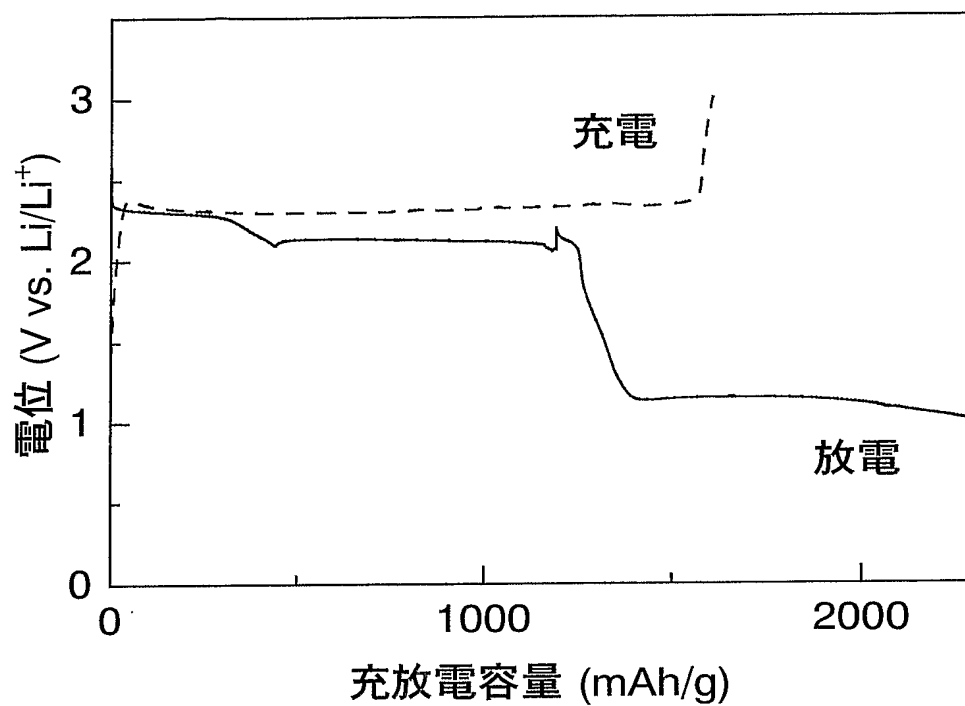
第 21 図



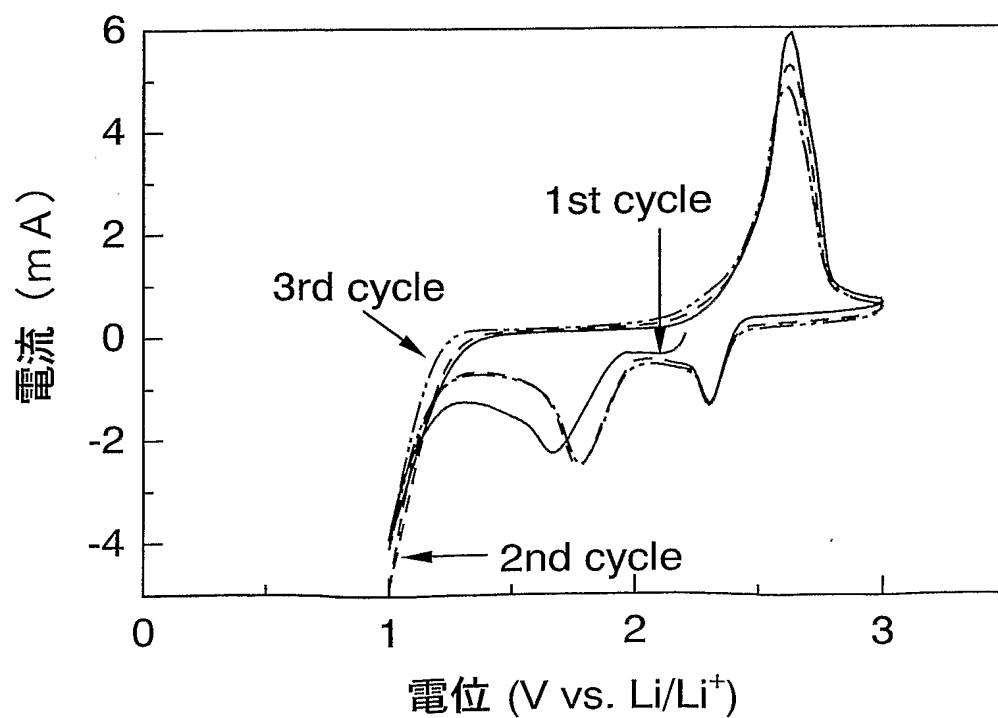
第 22 図



第 2 3 図

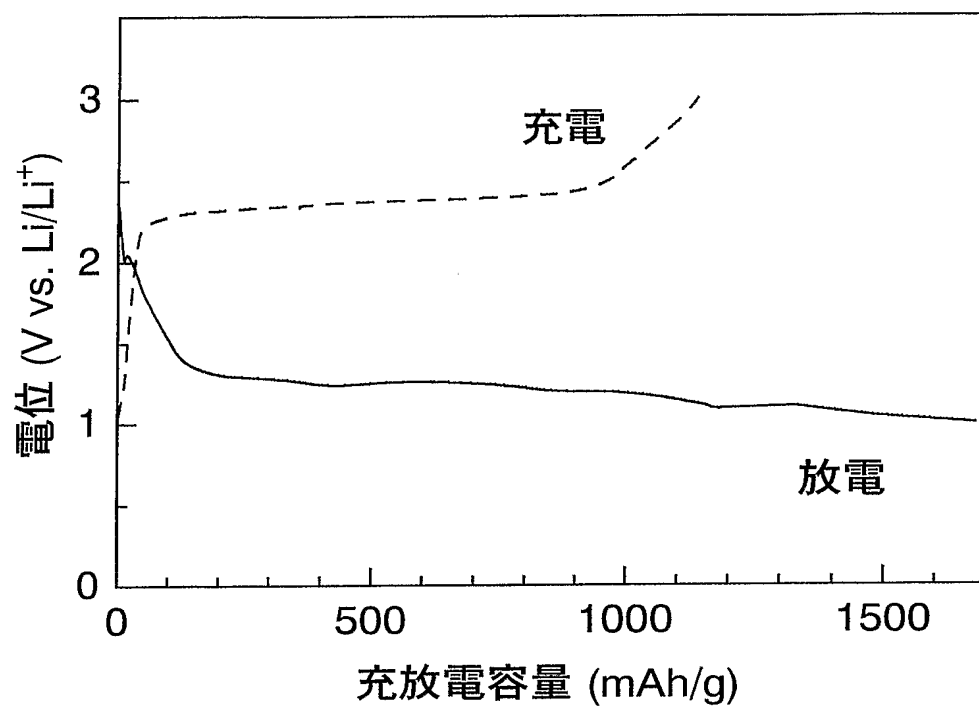


第 2 4 図

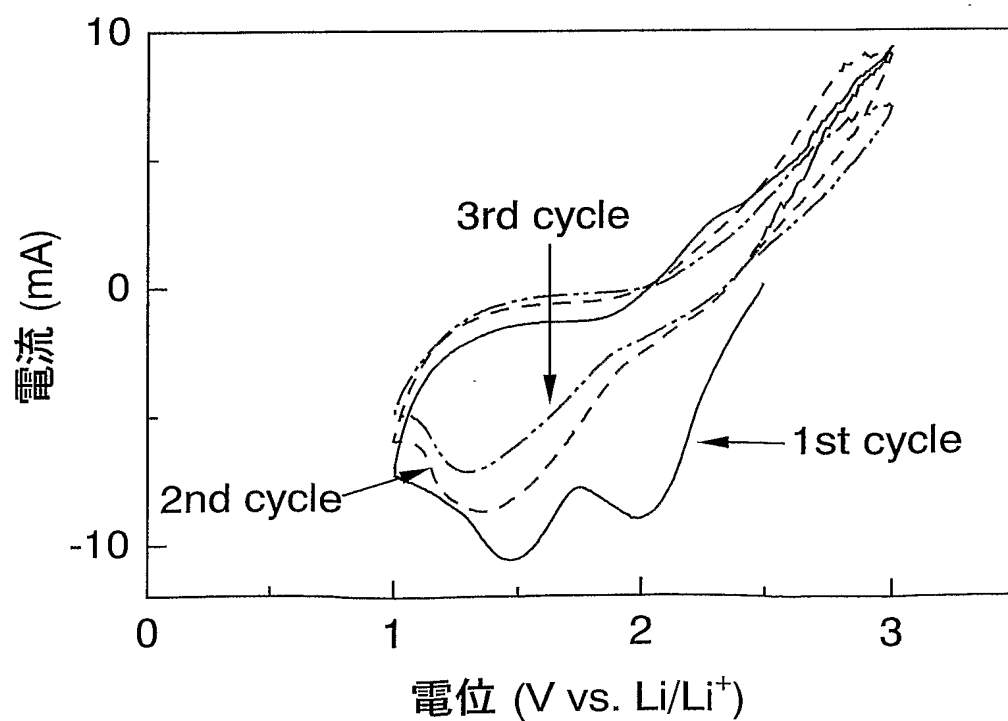




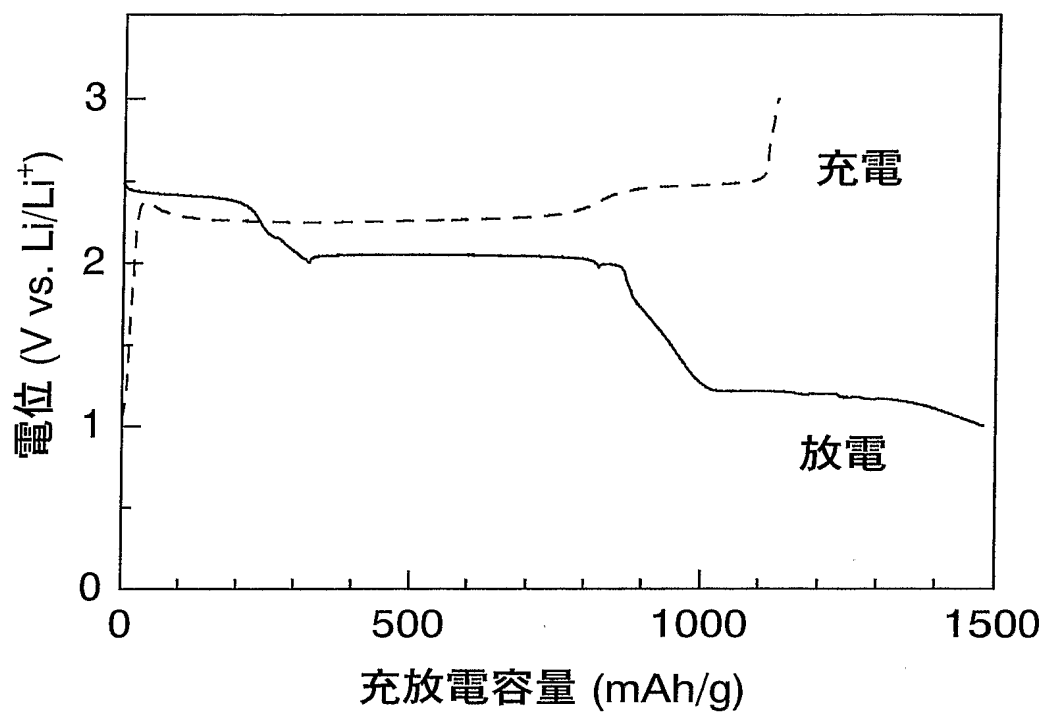
第 25 図



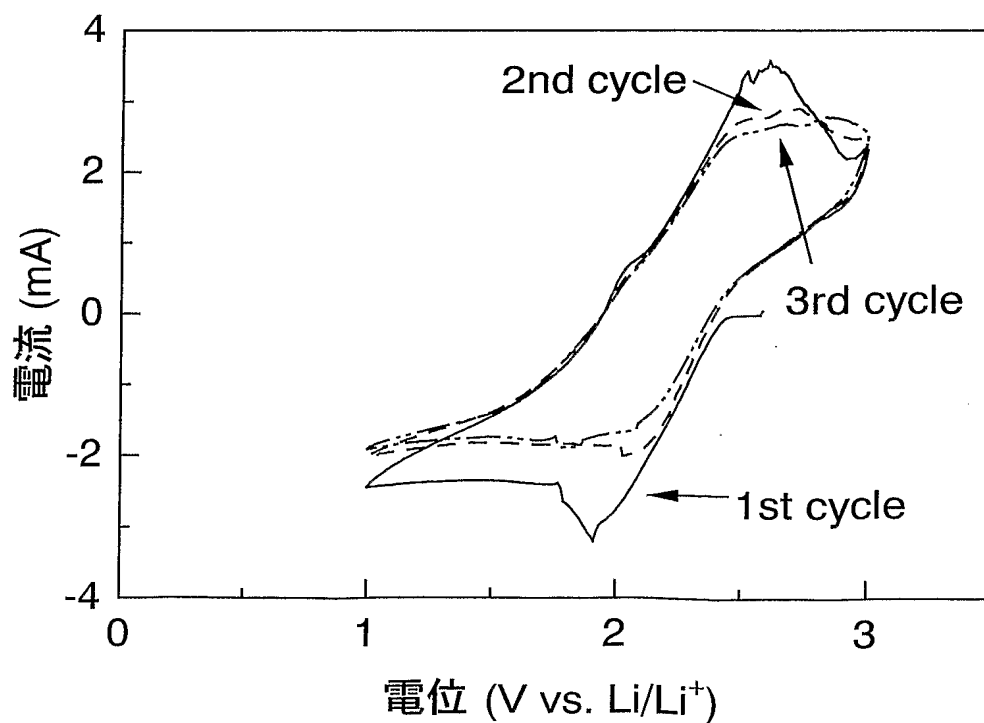
第 26 図



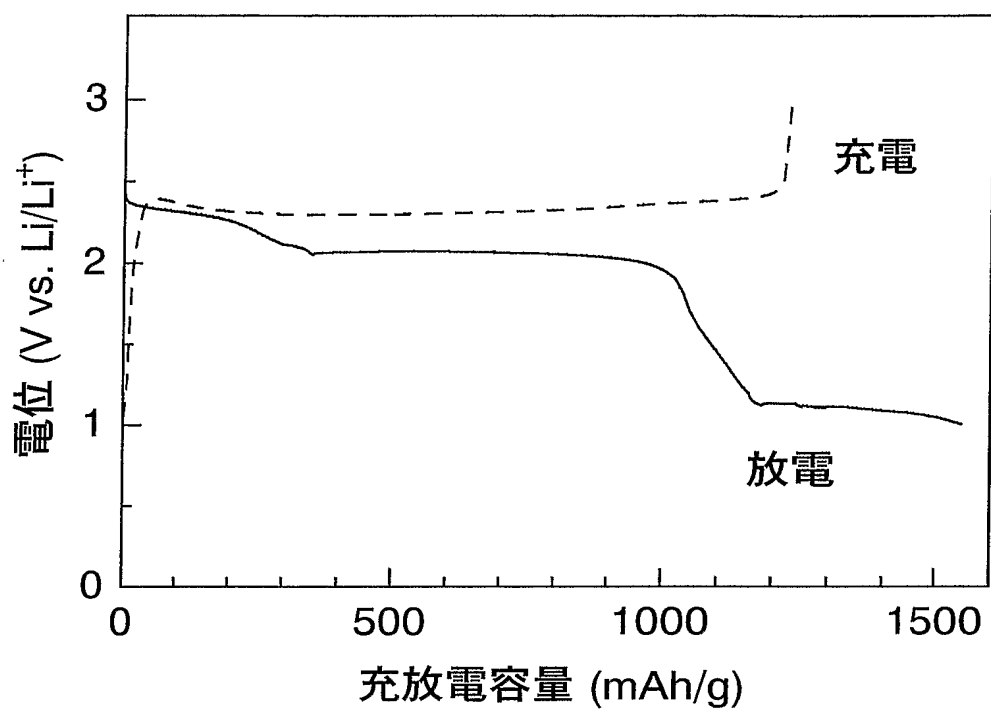
第 27 図



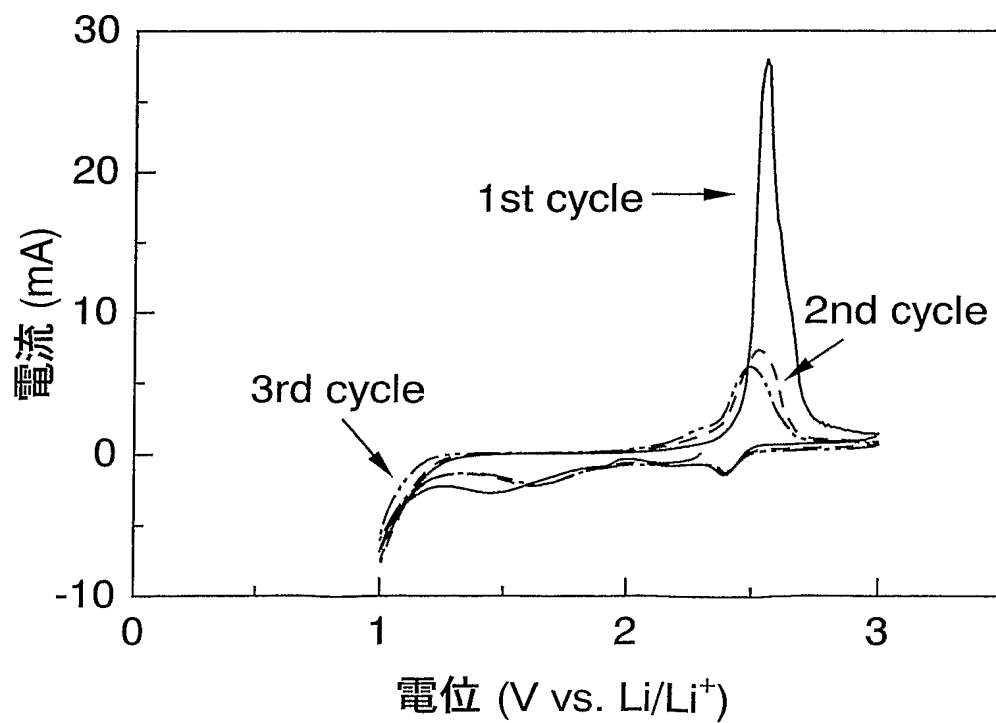
第 28 図



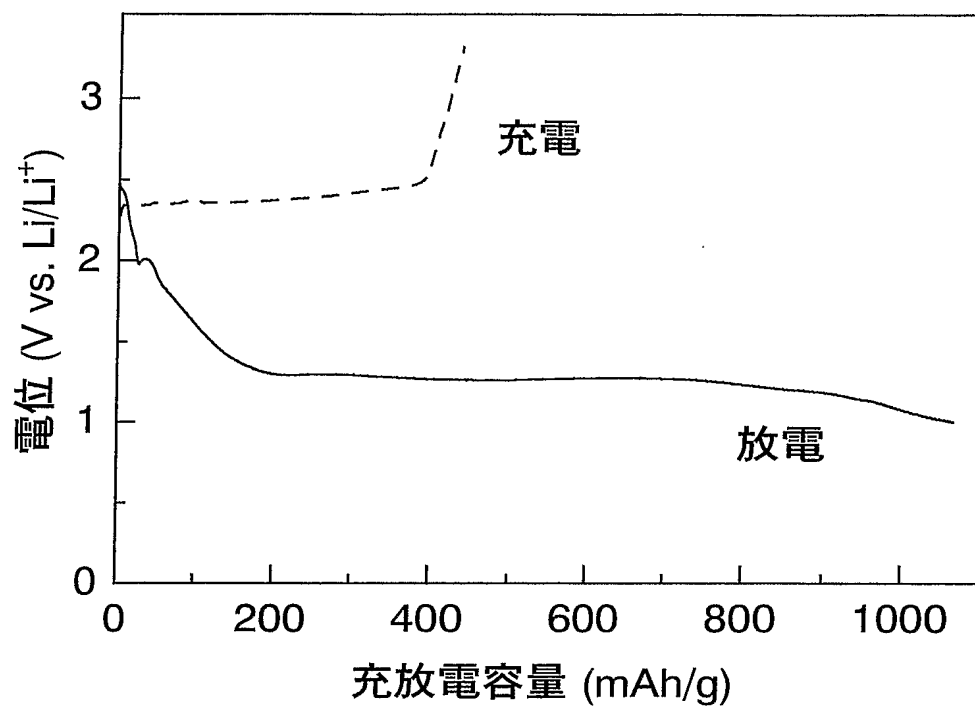
第 29 図



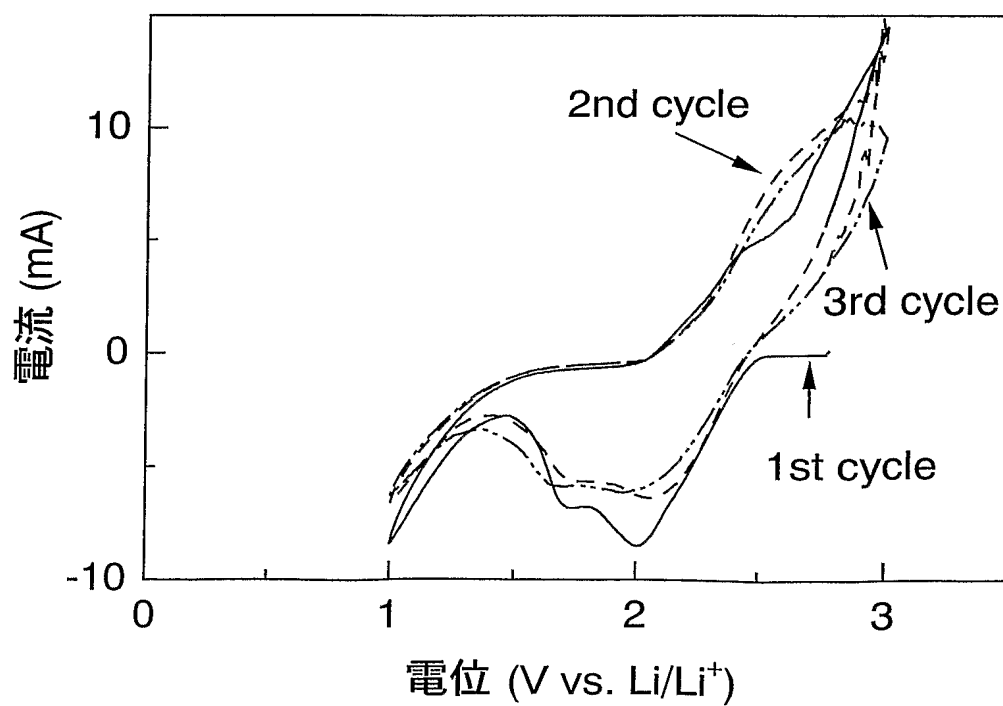
第 30 図



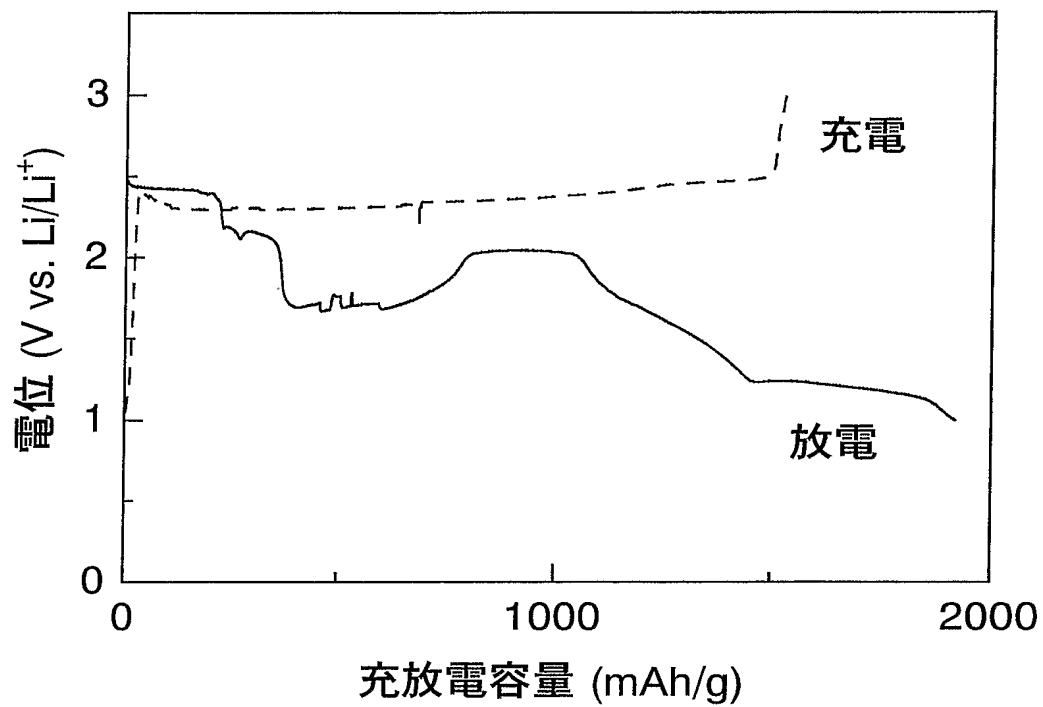
第 3 1 図



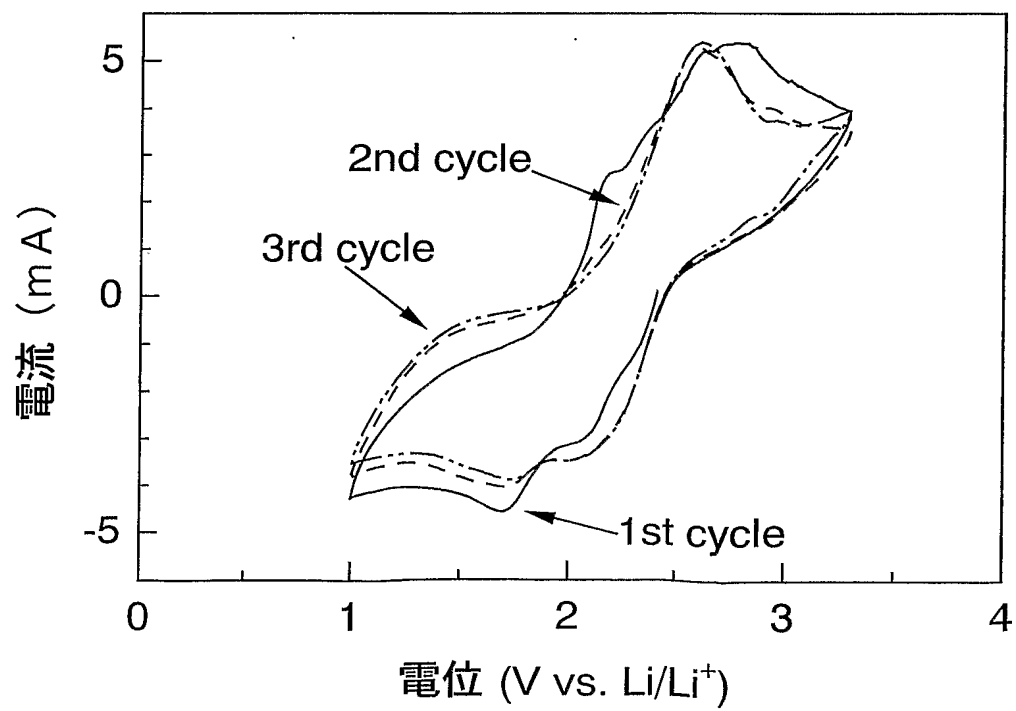
第 3 2 図



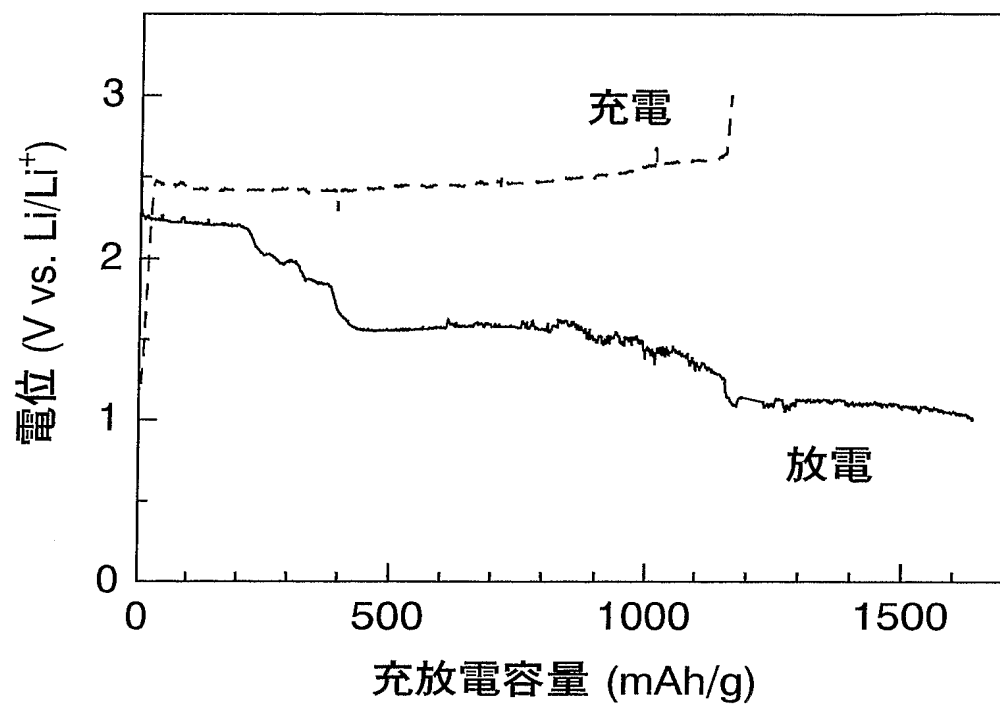
第 3 3 図



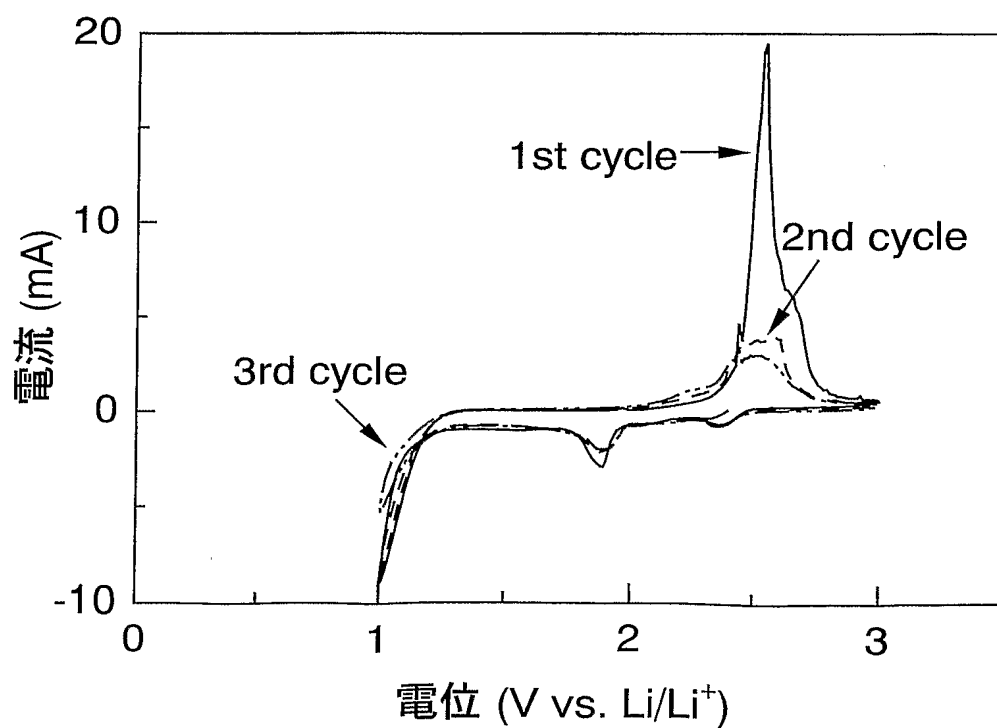
第 3 4 図



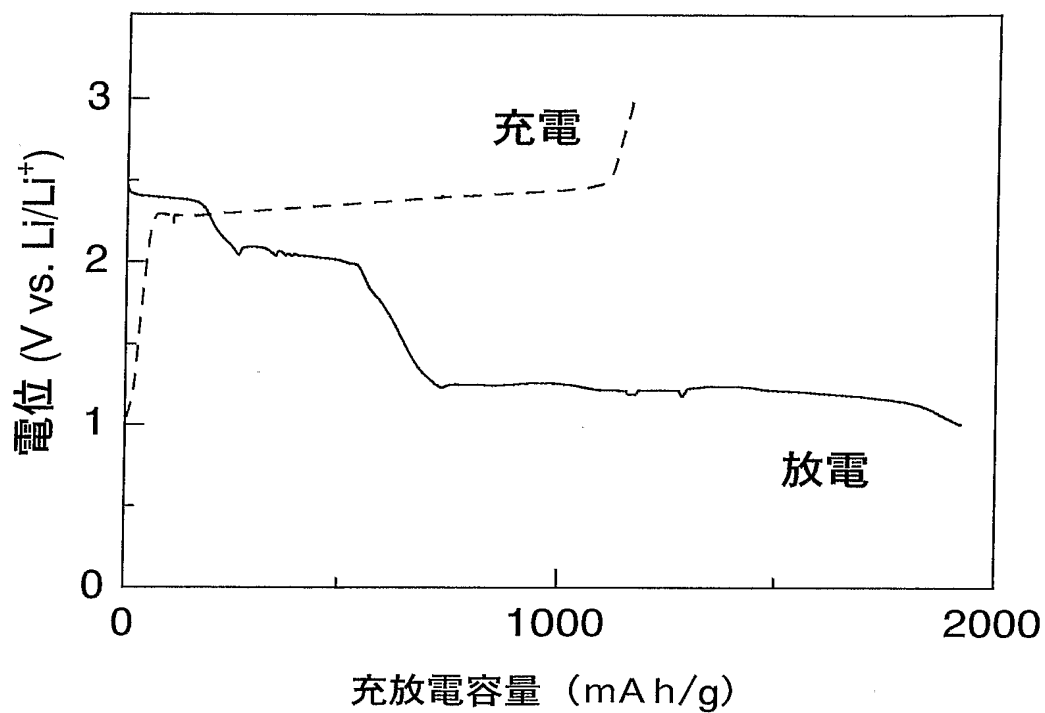
第 3 5 図



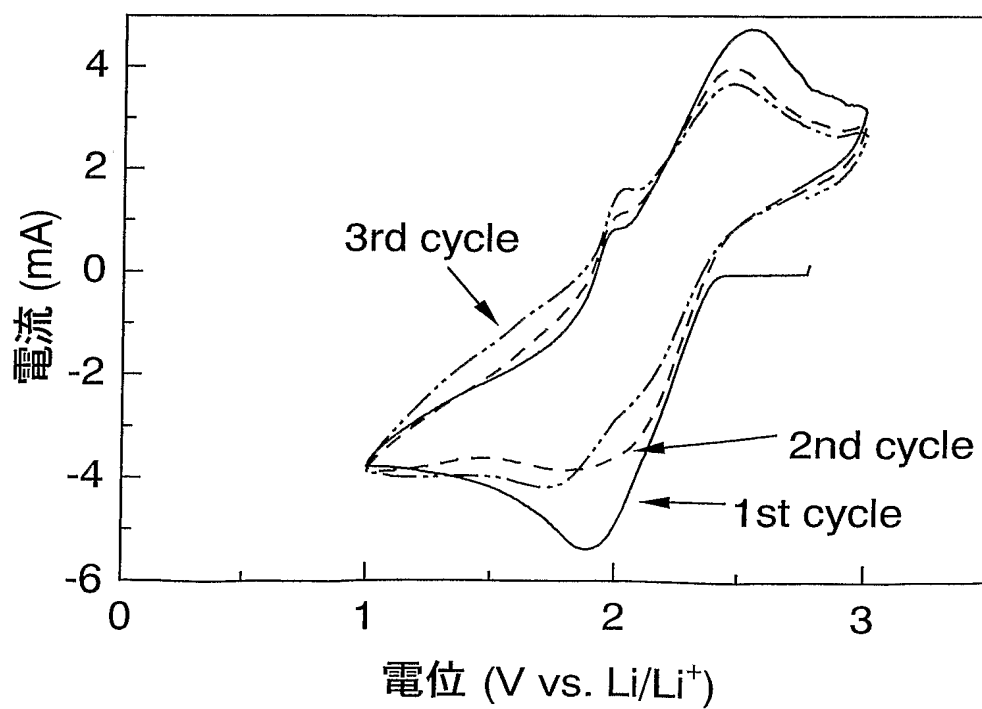
第 3 6 図



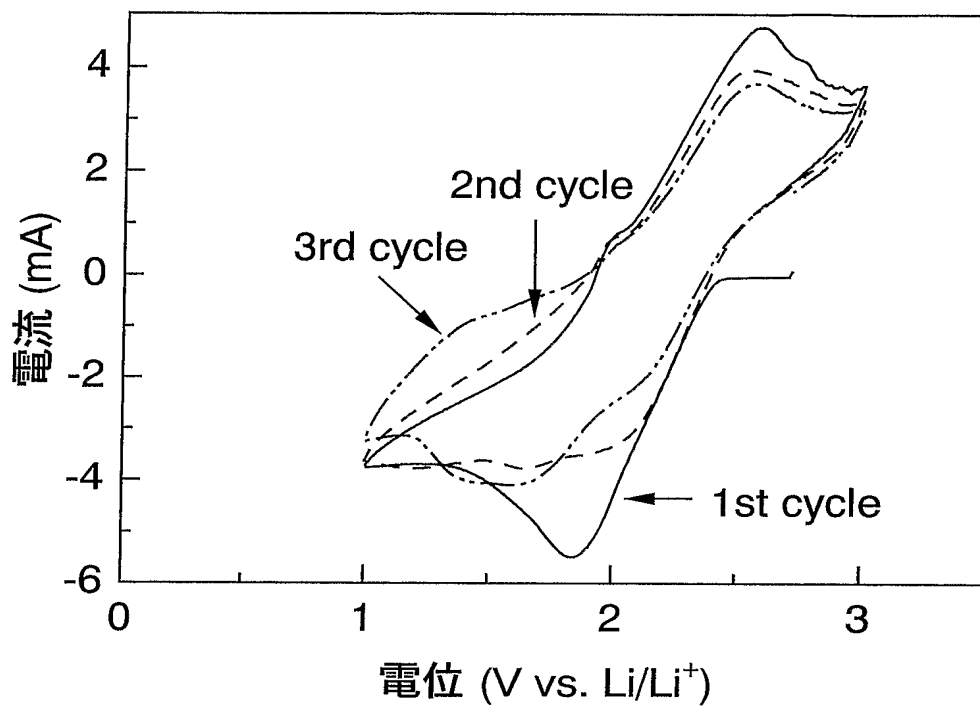
第 37 図



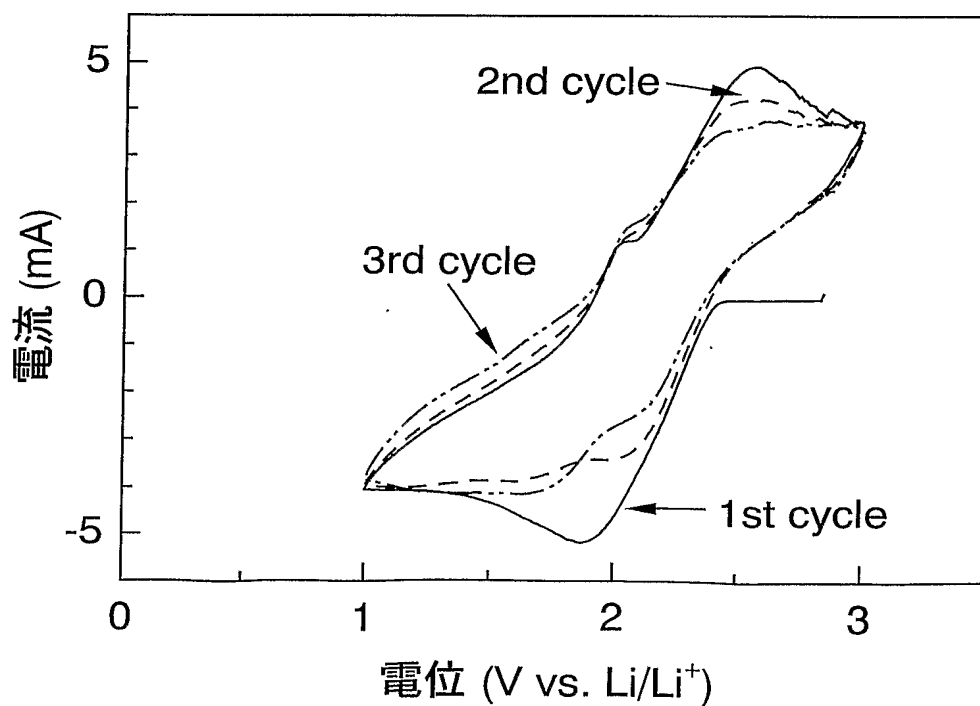
第 38 図



第 39 図

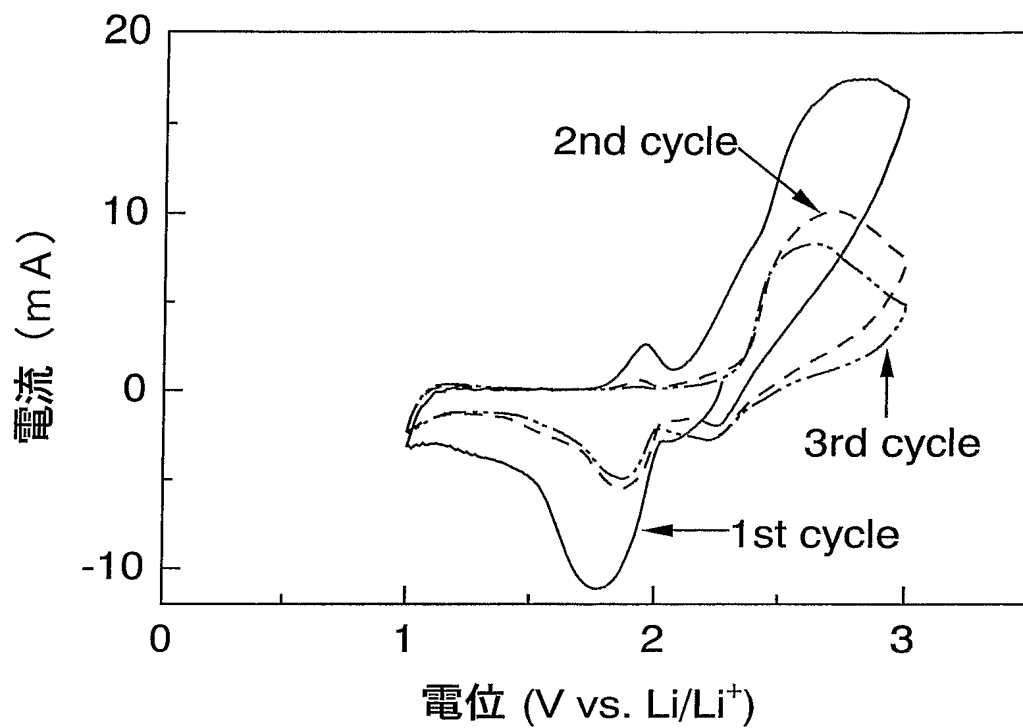


第 40 図

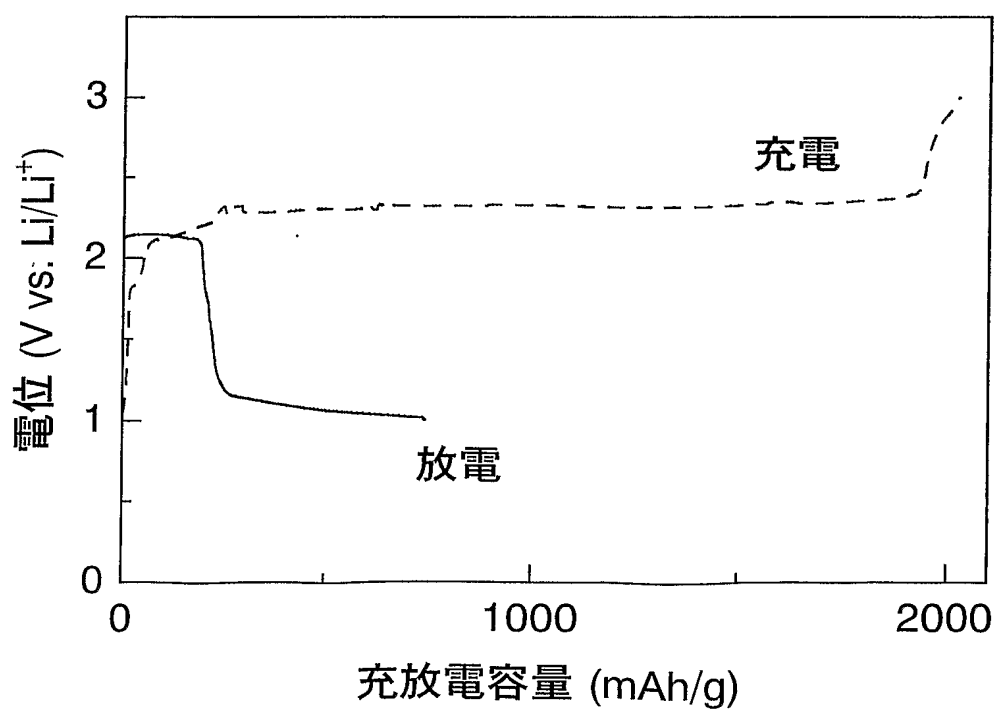




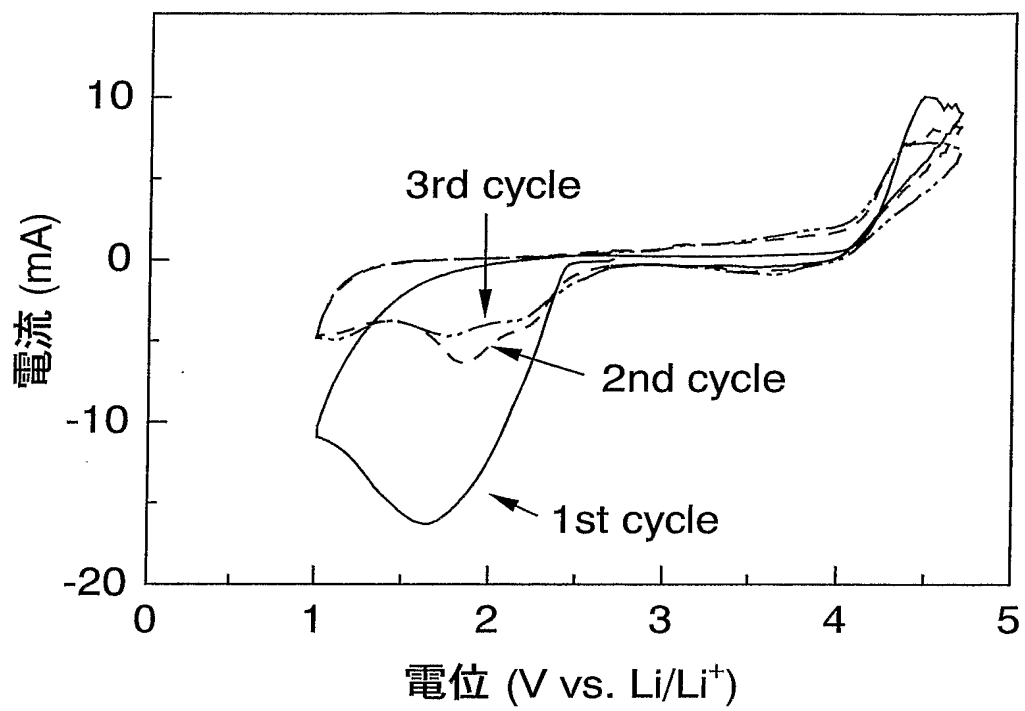
第 4 1 図



第 4 2 図



## 第 4 3 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13405

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/60, 4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/60, 4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-228223 A (Tokuyama Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Par. Nos. [0015] to [0036] (Family: none)	1-3, 8-18 4-7
X Y	US 4463072 A (Allied Corp.), 31 July, 1984 (31.07.84), Claims; column 5, lines 24 to 38; tables & JP 60-133669 A	1-3, 8-12, 15-18 4-7
X Y	US 4463071 A (Allied Corp.), 31 July, 1984 (31.07.84), Claims; column 6, lines 3 to 13; tables & JP 60-133670 A & GB 2150739 B	1-3, 8-12, 15-18 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 March, 2003 (27.03.03)

Date of mailing of the international search report  
08 April, 2003 (08.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13405

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-225775 A (Toshiba Corp.), 04 October, 1991 (04.10.91), Example 1 (Family: none)	1-3, 11, 17, 18 4-7
X Y	US 5554458 A (Sony Corp.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; column 3 & JP 7-272755 A	1, 2, 11, 18 4-7
X Y	JP 11-345611 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Par. No. [0001]; examples; particularly, Par. Nos. [0029], [0036] (Family: none)	1, 11 4-7
X Y	JP 8-138742 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 May, 1996 (31.05.96), Claims 1 to 7; Par. No. [0011] (Family: none)	13, 14, 17, 18 4-7
X	JP 2000-138077 A (NEC Corp.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims 1 to 15; Par. Nos. [0056], [0057] (Family: none)	13, 14, 17, 18
X	WO 01/58805 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 16 August, 2001 (16.08.01), Claims 1 to 20; page 14, line 20 to page 16, line 24 & JP 2002-154815 A & JP 2002-216842 A	13, 14, 17, 18
P, X	JP 2002-110231 A (Yuasa Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0012] to [0035] (Family: none)	1-3, 11, 13-15 17, 18
P, X	EP 1178555 A2 (Samsung SDI Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims 1 to 26 & JP 2002-75446 A & US 2002/45102 A1	13, 14, 17, 18
P, X	JP 2002-352796 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claims 1 to 13; Par. Nos. [0029], [0037] (Family: none)	13, 14, 17, 18
A	JP 8-245493 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13405

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13405

## Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Whereas for a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept, it is considered that inventions in five independent claims (claims 1, 4, 8, 13, 15) and dependent claims thereof are linked only in terms of "a non-aqueous electrolytic secondary battery provided with a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode contains sulfur, and the non-aqueous electrolyte contains room-temperature-molten salt having a melting point of up to 60°C".

However, since this technical matter is publicly known as is disclosed in the documents 1-5, it cannot constitute a special technical feature.

Therefore, there exists among a group of inventions in claims 1-18 no special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. Accordingly, it is clear that the group of inventions in claims 1-18 do not fulfill the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions, that is, the number of inventions described in the claims of this international application and linked so as to form a general inventive concept will be studied.

First, claim 1 is publicly known as described above. Therefore, no special technical features common to all the independent claims 1, 4, 8, 13, 15 exist. In addition, claims 2, 3, 11, 17, 18 respectively citing claim 1 independently are considered to be independent inventions respectively.

When studied in a similar manner, the following documents 1-5 describe that a room-temperature-molten salt specified in claim 11 uses a quaternary ammonium salt. In view of this and special technical features common to the claims, the following summary is obtained that minimizes the number of inventions.

- 1.claim 1 (publicly known as above)
- 2.claim 2
- 3.claim 3 (since document 1 describes using of a lithium salt, no special technical feature common to claim 15, 16 exist)
- 4.claims 4-7: reduction product of sulfur
- 5.claims 8-10 and claims 13, 14: solvent to be added
- 6.claim 11 (publicly known as above)
- 7.claim 12
- 8.claims 15, 16
- 9.claim 17
- 10.claim 18

As a result, there exist 10 inventions in total.

### (List of documents)

- 1.JP 3-225775 A (Toshiba Corp.) 1991.10.04
- 2.JP 60-133669 A (Allied Corp.) 1985.07.16
- 3.JP 60-133670 A (Allied Corp.) 1985.07.16
- 4.JP 7-272755 A (Sony Corp.) 1995.10.20
- 5.JP 11-345611 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 1999.12.14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup>. H 0 1 M 4 / 0 2, 4 / 6 0, 4 / 6 2, 1 0 / 4 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup>. H 0 1 M 4 / 0 2, 4 / 6 0, 4 / 6 2, 1 0 / 4 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-228223 A (株式会社トクヤマ) 2000. 08. 15 段落0015-0036など (ファミリーなし)	1-3, 8-18 4-7
X Y	US 4463072 A (Allied Corporation) 1984. 07. 31 特許請求の範囲、第5欄第24-第38行の表など ( & JP 60-133669 A )	1-3, 8-12, 15- 18 4-7
X Y	US 4463071 A (Allied Corporation) 1984. 07. 31 特許請求の範囲、第6欄第3-第13行の表など ( & JP 60-133670 A & GB 2150739 B )	1-3, 8-12, 15- 18 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 03. 03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
植 前 充 司

4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3-225775 A (株式会社東芝) 1991. 10. 04 実施例 1 など (ファミリーなし)	1-3, 11, 17, 18 4-7
X Y	US 5554458 A (Sony Corporation) 1996. 09. 10 特許請求の範囲、第 3 欄など ( & JP 7-272755 A )	1, 2, 11, 18 4-7
X Y	JP 11-345611 A (松下電器産業株式会社) 1999. 12. 14 段落0001, 実施例、特に段落0029, 0036など (ファミリーなし)	1, 11 4-7
X Y	JP 8-138742 A (松下電器産業株式会社) 1996. 05. 31 請求項1-7、段落0011など (ファミリーなし)	13, 14, 17, 18 4-7
X	JP 2000-138077 A (日本電気株式会社) 2000. 05. 16 請求項1-15、段落0056, 0057など (ファミリーなし)	13, 14, 17, 18
X	WO 01/58805 A1 (日立マクセル株式会社) 2001. 08. 16 請求項1-20、第14頁第20行-第16頁第24行など ( & JP 2002-154815 A & JP 2002-216842 A )	13, 14, 17, 18
P, X	JP 2002-110231 A (株式会社ユアコーポレーション) 2002. 04. 12 請求項1-4、段落0012-0035など (ファミリーなし)	1-3, 11, 13-15 17, 18
P, X	EP 1178555 A2 (Samsung SDI Co., Ltd.) 2002. 02. 06 請求項1-26など ( & JP 2002-75446 A & US 2002/45102 A1 )	13, 14, 17, 18
P, X	JP 2002-352796 A (富士重工業株式会社) 2002. 12. 06 請求項1-13、段落0029, 0037など (ファミリーなし)	13, 14, 17, 18
A	JP 8-245493 A (三菱化学株式会社) 1996. 09. 24 請求項1-3など (ファミリーなし)	1-18



## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照のこと

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項―第18項に記載されている5つの独立請求項(請求の範囲第1, 4, 8, 13, 15項)及びその従属項の発明は、「正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極がイオウを含むと共に、上記の非水電解液が融点が60℃以下の室温溶融塩を含んでいる」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の技術的事項については、下記の文献1―5に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項―第18項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項―第18項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

まず請求の範囲第1項は上述のとおり公知である。故に、独立形式で示されている請求の範囲第1項、第4項、第8項、第13項、第15項はその全てにおいて共通する特別の技術的事項が存在しないものとなる。また、請求の範囲第1項をそれぞれ独立に引用する第2, 3, 11, 17, 18項もまた、それぞれ独立した発明と認められる。

以下、同様に検討するに、下記文献1―5には、請求の範囲第11項において特定されている室温溶融塩が第4級アンモニウム塩を用いることも記載されている。このことをふまえ、請求の範囲各項間において共通する特別の技術的事項により、発明の数が最小となるように検討すると、次のようにまとめられる。

1. 第1項(上記の通り公知)
2. 第2項
3. 第3項(文献1にはリチウム塩を用いることが記載されているので、第15項、第16項とは共通する特別の技術的事項があるとはいえない)
4. 第4項―第7項: イオウの還元生成物
5. 第8項―第10項及び第13項、第14項: 添加する溶媒
6. 第11項(上記の通り公知)
7. 第12項
8. 第15項、第16項
9. 第17項
10. 第18項

上記の検討より、あわせて10の発明があるものと認められる。

## (文献一覧)

1. JP 3-225775 A (株式会社東芝) 1991. 10. 04
2. JP 60-133669 A (アイト・コーポレーション) 1985. 07. 16
3. JP 60-133670 A (アイト・コーポレーション) 1985. 07. 16
4. JP 7-272755 A (ソニー株式会社) 1995. 10. 20
5. JP 11-345611 A (松下電器産業株式会社) 1999. 12. 14